UNTERSUCHUNG DES ELEKTRISCHEN FELDGRADIENTENTENSORS AN DEN STICKSTOFFKERNEN VON AMIDINIUMSALZEN MIT HILFE EINES SELBSTKONSTRUIERTEN KERNQUADRUPOLDOPPELRESONANZ-SPEKTROMETERS

Albert Lötz

1979

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547009_0053

UNTERSUCHUNG DES ELEKTRISCHEN FELDGRADIENTENTENSORS AN DEN STICKSTOFFKERNEN VON AMIDINIUMSALZEN MIT HILFE EINES SELBSTKONSTRUIERTEN KERNQUADRUPOLDOPPELRESONANZ-SPEKTROMETERS

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Albert Lötz
April 1979

1. Berichterstatter: Prof.Dr.J.Voitländer
2. Berichterstatter: Prof.Dr.G.Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 12.7.1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

DISSERTATIONS– UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

Herrn Prof.Dr.J.Voitländer danke ich für die Anregung zum Aufbau der in dieser Arbeit beschriebenen Doppelresonanzapparatur und die stete Förderung, die er mir zukommen ließ.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte nicht unbeträchtliche finanzielle Mittel zur Verfügung, wofür ihr an dieser Stelle gedankt sei.

INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung 1

I Theoretische Grundlagen
1) Kernquadrupolwechselwirkungen 2
2) Townes-Dailey-Verfahren 6
3) Kernquadrupoldoppelresonanz 10

II Das Doppelresonanzspektrometer
1) Hochfeld und Nullfeld 20
2) Transportmechanismus 23
3) Kryostat 28
4) Hochfrequenzschaltungen 33
5) Digitalsteuerung 40

III Untersuchungen an Amidiniumsalzen Teil I
1) Durchführung der Messungen 50
2) Diskussion der Relaxationszeiten 57
3) Spezielle Einzelergebnisse der NQR-Spektren 59
4) z-Komponente des Feldgradiententensors 65

IV Untersuchungen an Amidiniumsalzen Teil II
1) Vorversuche zur Deutung des Asymmetrie-parameters 79
2) Erweitertes Modell
a) Lage der Hauptachsen in der Molekülebene 85
b) $(q_{xx} - q_{yy})$-Verhältnisse 99
c) Bindungspolarisierbarkeiten 102

Zusammenfassung 105

Anhang A: Quantitative Beschreibung des Doppel-

resonanzexperimentes 109
Anhang B: Ausgewählte Spektren 113

Literaturverzeichnis 118

EINLEITUNG

Kaum eine andere spektroskopische Methode ermöglicht einen so direkten Zugang zur Kenntnis der lokalen Elektronenverteilung in Festkörpern wie die reine Kernquadrupolresonanz. Quadrupolkoppelkonstanten können zwar u.a. auch aus Mikrowellenspektren an Molekülen in der Gasphase sowie durch die Feinstrukturen der Mößbauer- und magnetischen Kernresonanzspektren von Festkörpern gewonnen werden, die meisten und genauesten Daten stammen jedoch aus reinen Kernquadrupolresonanzexperimenten. Allerdings weisen die herkömmlichen Meßmethoden der reinen Kernquadrupolresonanz einerseits den Nachteil nur begrenzter Empfindlichkeit auf, wodurch die Sammlung von Datenmaterial für andere Kerne als die Halogene erschwert wird, andererseits fehlt bei Pulverspektren die Kenntnis der Lage der Hauptachsen des Feldgradiententensors, so daß Aussagen über die Elektronenstruktur anhand der gemessenen Übergangsfrequenzen manchmal zumindest teilweise unsicher sind. Der Diskussion dieses letzteren Punktes ist ein größerer Teil der vorliegenden Arbeit gewidmet. Die Empfindlichkeit der Meßmethoden ließ sich in neuerer Zeit durch Einführung von Doppelresonanzverfahren wesentlich steigern, weshalb jetzt in zunehmendem Maße auch Quadrupolkopplungen erhalten werden, deren Messung mit den herkömmlichen Methoden aussichtslos war. Es erschien daher wünschenswert, eine Apparatur aufzubauen, die die Durchführung des am allgemeinsten anwendbaren Kernquadrupoldoppelresonanzverfahrens ermöglicht, um damit eine empfindliche, lokale Sonde für die Elektronenstruktur in der Umgebung von häufig an exponierten Stellen in chemischen Verbindungen auftretenden Kernen wie Wasserstoff, Stickstoff oder Sauerstoff in der Hand zu haben.

I THEORETISCHE GRUNDLAGEN

1) Kernquadrupolwechselwirkungen

Die elektrostatische Wechselwirkung eines Atomkerns der Ladungsdichte $\varrho(\vec{r})=\varrho(x_i, x_j, x_k)$ mit einem Potential $q(\vec{r})$, das von Ladungen außerhalb des Kernes erzeugt wird, ergibt sich klassisch zu

$$E = \int q(\vec{r})\varrho(\vec{r})d\tau \qquad (1)$$

Die Taylor-Entwicklung des elektrostatischen Potentials $q(\vec{r})$ um den in den Kernmittelpunkt gelegten Nullpunkt von $\vec{r}$ führt zu

$$E = E_o + E_D + E_Q + \ldots \qquad (2)$$

mit

$$E_o = q_o \int \varrho(\vec{r})d\tau = q_o L \qquad (3)$$

$$E_D = \sum_i (\partial q/\partial x_i)_o \int x_i \varrho(\vec{r})d\tau = \sum_i q_{x_i} m_{x_i} \qquad (4)$$

$$E_Q = \sum_i (\partial^2 q/\partial x_i \partial x_j)_o \int x_i x_j \varrho(\vec{r})d\tau = \sum_i q_{x_i x_j} Q'_{x_i x_j} \qquad (5)$$

Die Integralausdrücke stellen in Gl.(3) die gesamte Ladung L des Kernes, in Gl.(4) sein Dipolmoment, in Gl.(5) sein Quadrupolmoment dar. Da Kerne wegen ihrer Zentrosymmetrie kein Dipolmoment besitzen, verschwindet E_D. Die durch Gl.(5) definierte Quadrupolwechselwirkung ist in Abb.1 in einem Modell veranschaulicht. Wenn der Integralausdruck in Gl.(5) nicht verschwinden soll, darf der betreffende Kern keine Kugelsymmetrie aufweisen.

Abb. 1

Kernquadrupolwechselwirkung

Manche Kerne, wie ^{12}C, ^{1}H, ^{16}O sind kugelsymmetrisch und zeigen daher keine Quadrupolwechselwirkung, andere, wie ^{2}H, ^{14}N, ^{17}O, ^{35}Cl besitzen eine gestauchte oder gestreckte Form (Abb.1), wodurch ihre Orientierungsmöglichkeiten zum elektrischen Feld verschiedene Energie besitzen. Bei der in einem Kernquadrupolresonanzexperiment erfolgenden Änderung der Orientierung des quadrupolaren Atomkerns verändert sich die Lage seines Mittelpunktes nicht, so daß E_o in Gl.(2) konstant bleibt und daher nicht in die gemessene Energiedifferenz zwischen den Orientierungszuständen eingeht.

Die Größen $q_{x_i x_j}$ und $Q'_{x_i x_j}$ sind die Komponenten des Feldgradienten- bzw. Quadrupolmomententensors. Wegen der Vertauschbarkeit der partiellen Ableitungen ist der Feldgradiententensor symmetrisch:

$$q_{x_i x_j} = q_{x_j x_i} \tag{6}$$

Am Kernort sind keine das Potential $q(\vec{r})$ erzeugenden Ladungen vorhanden, so daß die Laplace-Gleichung gilt:

$$\sum_i q_{x_i x_i} = 0 \tag{7}$$

d.h. die Spur des Feldgradiententensors ist Null. Aufgrund dieser Tatsache läßt sich der Quadrupolmomententensor neu definieren, so daß seine Spur ebenfalls Null ist. Da in einem speziellen Koordinatensystem, dem Hauptachsensystem, die Nichtdiagonalelemente des Feldgradiententensors verschwinden, reichen zur Charakterisierung dieses Tensors neben der Angabe der Richtung der Hauptachsen zwei seiner Diagonalelemente im Hauptachsensystem aus. Im Hauptachsensystem definiert man die Richtungen des kartesischen Koordinatensystems durch

$$|q_{zz}| \geq |q_{yy}| \geq |q_{xx}| \tag{8}$$

Die Tensorkomponenten werden dann durch die maximale Hauptkomponente q_{zz} und den Asymmetrieparameter

$$\eta = (q_{xx} - q_{yy})/q_{zz} \tag{9}$$

angegeben. Mit Gl.(8) gilt dann

$$0 \leq \eta \leq 1 \tag{10}$$

Im Hauptachsensystem vereinfacht sich Gl.(5) zu

$$E_Q = (q_{zz}/2)(3Q_{zz} + \eta(Q_{xx} - Q_{yy})) \tag{11}$$

Die Komponenten des Feldgradiententensors lassen sich anhand der Analyse der Wechselwirkung zwischen zwei Ladungsverteilungen auf einfache Weise errechnen (Lit.1)

$$q_{x_i x_j} = \int((3x_i x_j - \delta_{ij} r^2)/r^5)\xi(\vec{r})d\tau \tag{12}$$

$\xi(\vec{r})$ ist die Dichte der Ladungen, die den Feldgradienten am Kernort erzeugen. Die Integration ist über den ganzen Raum auszuführen, in dem diese Ladungen vorhanden sind.

Die quantenmechanische Behandlung der Kernquadrupolwechselwirkung geht von Gl.(11) aus und liefert für den Energieoperator

$$\mathcal{H} = (e^2 qQ/4I(2I-1))(3I_z^2 - I^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2)) \tag{13}$$

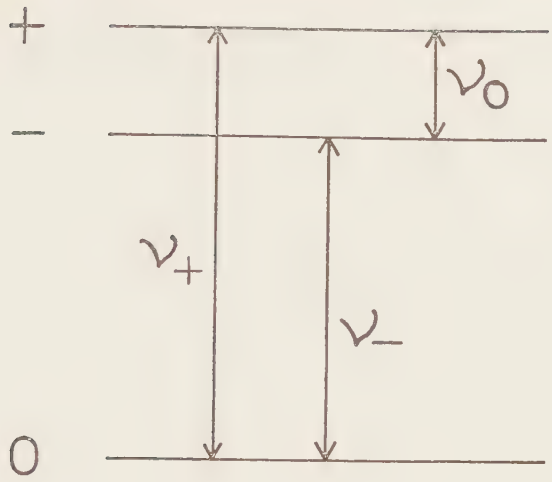
Die Komponenten des Quadrupolmomententensors, $Q_{x_i x_i}$, sind hier durch die Quadrate der Kernspinoperatoren, $I_{x_i}^2$, ersetzt, da einfache Linearkombinationen beider Größen zueinander proportional sind (Wigner-Eckart Theorem, Lit.1, Lit.2). Diese Proportionalitätsbeziehung definiert die skalare Größe eQ, das Quadrupolmoment.

eq ist die maximale Hauptkomponente q_{zz} des Feldgradiententensors, η der Asymmetrieparameter (Gl.(9)). Für Systeme, bei denen nur die Quadrupolwechselwirkung eine Rolle spielt (reine Kernquadrupolresonanz) ergibt die Anwendung des Hamiltonoperators (Gl.(13)) auf die drei Spinfunktionen von Kernen mit I=1 (^2H, ^{14}N) ein Drei-Niveau-System mit drei möglichen Übergängen (Abb. 2). Die Niveauschemata und Formeln für Übergänge in Systemen mit anderem I sind in den beiden Standardwerken über Kernquadrupolresonanz angegeben (Lit.3, Lit.4). Die Größe von eQ für die verschiedenen Kerne ist i.a. aus Atomspektren bekannt, so daß damit aus den Übergangsfrequenzen q_{zz} und η berechnet werden können.

2) Townes-Dailey Verfahren

Die experimentell gemessenen Komponenten des Feldgradiententensors stellen empfindliche Testgrößen für die Güte von theoretisch berechneten Wellenfunktionen dar. Der Weg zur Ermittlung des Erwartungswertes der Operatoren der Feldgradiententensorkomponenten aus Wellenfunktionen ist in Gl.(12) angegeben (Ersatz von $\xi(\vec{r})$ durch $\Psi\Psi^*e$ (e=Elementarladung)).

Eine einfachere Interpretation der Ergebnisse von NQR-Messungen ist mit Hilfe der Townes-Dailey Methode möglich (Lit.4). Sie geht von der Annahme aus, daß der Feldgradient an einem Kern im wesentlichen durch die Elektronen in den dort zentrierten Atomorbitalen erzeugt wird. Wegen ihrer Kugelsymmetrie erzeugen s-Elektronen keinen Feldgradienten, d-Elektronen brauchen bei Elementen der ersten Periode nicht berücksichtigt



$$E_+ = A(1+\eta) \qquad \nu_+ = A(3+\eta)/h$$

$$E_- = A(1-\eta) \qquad \nu_- = A(3-\eta)/h$$

$$E_0 = -2A \qquad \nu_0 = 2\eta A/h$$

$$A = e^2qQ/4 \qquad \nu_+ - \nu_- = \nu_0$$

Abb. 2

Kernquadrupolniveaus für I=1

zu werden. Der Feldgradient q_{zz}, den ein Elektron im p_z-Orbital erzeugt, ergibt sich aus Gl.(12) zu

$$q_o = q_{zz} = \int((3z^2 - r^2)/r^5)\psi^*_{p_z}\psi_{p_z}\,e\,d\tau \qquad (14)$$

Alle Beiträge, die Elektronen in den verschiedenen p-Orbitalen zu den Komponenten des Feldgradiententensors liefern, lassen sich durch q_o ausdrücken, wenn man annimmt, daß die Radialanteile der p-Funktionen gleich sind:

$$\int q_{x_i x_i}\psi^*_{p_{x_i}}\psi_{p_{x_i}}\,e\,d\tau = q_o \qquad (15)$$

$$\int q_{x_i x_i}\psi^*_{p_{x_j}}\psi_{p_{x_j}}\,e\,d\tau = -q_o/2 \qquad (16)$$

$$\int q_{x_i x_j}\psi^*_{p_{x_i}}\psi_{p_{x_j}}\,e\,d\tau = 3q_o/4 \qquad (17)$$

In hybridisierten Atomen sind die einzelnen, reinen p- und s-Orbitale miteinander zu Hybridorbitalen ϕ^m kombiniert:

$$\phi^m = \sum_i c^m_{x_i}\psi_{p_{x_i}} + c^m_s\psi_s \qquad (18)$$

Die Erwartungswerte der Komponenten des Feldgradiententensors eines einzelnen Hybridorbitals mit der Elektronenbesetzung σ_m ergeben sich durch Einsetzen von Gl.(18) in Gl.(12) $(\xi(\vec{r})=\phi^{m*}\phi^m e\sigma_m)$, wodurch eine Summe von Ausdrücken der Form (15)-(17) resultiert. Dabei ist zu beachten, daß alle Integrale verschwinden, die nicht diese Form aufweisen. Die Feldgradiententensorkomponenten aller m Hybridorbitale eines Atoms zusammengenommen ergeben sich als Summe der Beiträge der einzelnen Hybrid-

orbitale:

$$q_{x_i x_i} = \sum_m ((c^m_{x_i})^2 - ((c^m_{x_j})^2 + (c^m_{x_k})^2)/2)\sigma_m q_o \qquad (19)$$

$$q_{x_i x_j} = \sum_m (3c^m_{x_i} c^m_{x_j}/2)\sigma_m q_o \qquad (20)$$

Umgekehrt lassen sich bei einer aus den NQR-Übergängen gewonnenen Kenntnis der Feldgradiententensorkomponenten mit Hilfe der Beziehungen (19), (20) die Besetzungszahlen σ_m der einzelnen Bindungsorbitale berechnen, da die Größe q_o aus Atomspektren oder anderen Quellen bekannt ist und die Hybridisierungskoeffizienten sich häufig aus der Geometrie der Bindungen ablesen lassen. Voraussetzung für die Anwendung dieses Verfahrens ist jedoch die Kenntnis der Lage der Hauptachsen des Feldgradiententensors in Relation zu den Bindungsrichtungen, denn das NQR-Experiment liefert nur die Hauptkomponenten des Feldgradiententensors, Gl.(19) und Gl.(20) sind jedoch in einem System formuliert, dessen Achsen in Richtung der p-Orbitale weisen. Der Tensor der Gleichungen (19) und (20) muß also noch durch Rotationen um maximal drei verschiedene Achsen diagonalisiert werden. Die Bedingung, daß dabei die drei Nichtdiagonalelemente (Gl.20) verschwinden müssen, könnte man bei Kenntnis aller σ_m zur Ermittlung der drei Rotationswinkel benutzen. Es sind jedoch nur zwei Besetzungszahlen σ_m aufgrund der Kenntnis von q_{zz} und η bestimmbar, so daß dieses Verfahren im allgemeinen nicht zum gewünschten Ziel führt, es sei denn, man setzt verschiedene σ_m einfach gleich (Lit.5, 6, 7, 8). Häufig legt die Molekülsymmetrie zumindest eine der Hauptachsen fest. Eine experimentelle Bestimmung der Hauptachsenrichtungen ist nur an Einkristallen möglich.

3) Kernquadrupoldoppelresonanz

Die bisher mit Hilfe der reinen Kernquadrupolresonanz gemessenen Übergänge liegen im Bereich von 0.1 - 1000 MHz. Seit den ersten, erfolgreichen Experimenten dieser Art im Jahr 1950 (Lit.9) wurde ein große Anzahl von Spektren aufgenommen, hauptsächlich an Chlorkernen. Die dazu verwendete Apparatur bestand aus einem Oszillator, in dessen Schwingkreisspule die zu untersuchende Substanz eingefüllt wurde. Eine Quadrupolresonanz machte sich durch die Veränderung der Schwingungseigenschaften des Oszillators bemerkbar. Frühzeitig wurden auch bereits vereinzelt Pulsexperimente unternommen (Lit.3), die jedoch erst in neuerer Zeit parallel zur Entwicklung der Puls- und Fouriertransformspektroskopie in der NMR in verstärktem Maße durchgeführt werden (Lit.10, 11). Aus technischen Gründen sind diese konventionellen Methoden im unteren Frequenzbereich von 0.1 bis 5 MHz, in dem die Stickstoff-, Bor- und Deuteriumresonanzen liegen, ziemlich unempfindlich, so daß im Jahr 1968 erst 42 Verbindungen erfolgreich auf Stickstoffresonanzen untersucht worden waren (Lit.12). Reine Kernquadrupolresonanzen am Deuterium, die im Frequenzbereich von 100 bis 200 kHz liegen, sind jedoch erst durch die neueren Doppelresonanzmethoden zugänglich geworden, die auch einen entscheidenden Empfindlichkeitsgewinn für die Spektren von Stickstoff und anderen Kernen brachten.

Von den verschiedenen Doppelresonanzmethoden zur Messung von reinen Kernquadrupolwechselwirkungen (Lit. 13) sind zwei von besonderer Bedeutung, da sie sich am allgemeinsten anwenden lassen. Beide benutzen die Wechselwirkung zwischen zwei verschiedenen Kernsorten, von denen die eine (A-Kerne) bereits bekannte, intensive Resonanzen aufweist, während die schwachen Quadrupol-

resonanzen der anderen Sorte (B-Kerne) gesucht werden.

Die eine der beiden Methoden benutzt für die intensiven Resonanzen der A-Kerne reine NQR-Übergänge und arbeitet nach dem Prinzip der aus der NMR bekannten Spin-Echo-Doppelresonanz (SEDOR, Lit.14). Vollständige Refokussierung der einzelnen A-Spins nach ihrem freien Induktionszerfall (FID) ist nur möglich, wenn zwischen Beginn des FID und Echomaximum die von den B-Spins herrührenden, lokalen, magnetischen Felder in der Umgebung der A-Spins parallel zur Richtung der maximalen Hauptachse des A-Feldgradiententensors unverändert bleiben. Wird die Richtung der magnetischen Momente der B-Sorte durch einen zwischenzeitlichen Puls umgekehrt, verringert sich die Echoamplitude im A-System. Ein HF-Puls ist jedoch nur dann im B-System wirksam, wenn die Frequenz dieses Pulses mit einer Resonanzfrequenz im B-System übereinstimmt. Durch Auftragen der Echoamplituden im A-System gegen die Trägerfrequenz der Pulse im B-System erhält man also das NQR-Spektrum des B-Systems. Mit Hilfe dieser Methode wurden vor allem Deuteriumresonanzen mit Chlor als Monitorkern in Verbindungen gemessen, die beide Kerne gleichzeitig enthalten (Lit. 15). Aber auch Mangan (Lit.16), Antimon (Lit.17) oder Brom (Lit.18) wurden als A-Kerne verwendet, meist ebenfalls für Deuteriumresonanzen, daneben für Aluminium- und Alkalimetallresonanzen.

Das zweite Doppelresonanzverfahren, das auch in dieser Arbeit angewandt wird, benutzt die magnetische Kernresonanz, hauptsächlich die besonders intensive von Protonen, zur Detektion von Quadrupolresonanzen an Stickstoff-(^{14}N), Deuterium-(^{2}H), Sauerstoff-(^{17}O), Bor-(^{10}B, ^{11}B) und anderen Kernen. Das Verfahren wurde erstmals von Redfield (Lit.19) bei schwach verunreinigtem Kupfer angewandt, wobei die Kupferkerne in ku-

bischer Umgebung das A-System, die weniger häufigen Kupferkerne in der Nähe von Verunreinigungen durch Silber oder Zink das B-System darstellten. Slusher und Hahn (Lit.20, 21) untersuchten die Natrium- und Chlor-Quadrupolresonanz in der Nähe von Fehlstellen und Verunreinigungen im Steinsalz mit Natrium als A-Kernen. In den folgenden Jahren wurde die Methode hauptsächlich von Edmonds (Oxford) mit Protonen als A-Kernen betrieben. Edmonds hat vor kürzerem eine ausführliche Beschreibung der zugrundeliegenden Theorie, seiner Apparatur und der bis dahin erzielten Ergebnisse veröffentlicht (Lit.22). Dieser Artikel enthält eine vollständige Literaturliste, so daß hier nur die nachfolgenden Arbeiten angegeben seien (Lit.23 - 33). Da die Methode in dem erwähnten Artikel genauestens beschrieben ist, sollen hier nur die wichtigsten Aspekte kurz wiederholt werden. Eine quantitative Beschreibung findet sich in Anhang A der vorliegenden Arbeit.

Das Experiment besteht aus einer Reihe von Zyklen, bei denen die B-Kerne mit einer bestimmten Frequenz angeregt werden. Im jeweils folgenden Zyklus wird eine um ein konstantes Inkrement veränderte B-Frequenz benutzt und so das ganze Spektrum der B-Kerne Schritt für Schritt durchfahren. Alle anderen experimentellen Parameter bleiben konstant.

Zu Beginn eines jeden Zyklus befindet sich die Probe in einem hohen Magnetfeld. Durch eine rasche Folge von 90°-Pulsen wird jede im A-System vom vorherigen Zyklus etwa noch vorhandene Magnetisierung zerstört, so daß bei Beginn eines jeden neuen Zyklus gleiche Anfangsbedingungen herrschen. Anschließend ruht die Probe so lange im Magnetfeld, bis das A-System weitgehend seine Gleichgewichtsmagnetisierung erreicht hat. Die dazu notwendige Zeitspanne, etwa das 2-3 fache der longitu-

dinalen Relaxationszeit T_{1H}, wird zu Beginn der Zyklenfolge durch Messung von T_{1H} ermittelt. In Abb.3 unten ist die Lage der Energieniveaus im A-System (I=1/2, Protonen) und im B-System (I=1, Stickstoff, Deuterium) skizziert, wenn die Probe sich im Magnetfeld $H=H_o$ befindet. Die Aufspaltung im A-System beträgt bei H_o= 9.4 kG 40 MHz für Protonen, die Aufspaltung im B-System ist kleiner als 5 MHz und im wesentlichen durch die Quadrupolwechselwirkungen im B-System bestimmt. Das gyromagnetische Verhältnis der B-Kerne ist ja viel kleiner als das der Protonen, so daß die Quadrupolaufspaltung nur unwesentlich von der magnetischen Wechselwirkung der B-Kerne mit dem Magnetfeld verändert wird. Durch die geringere Aufspaltung der Energieniveaus im B-System im Vergleich zum A-System ist der durch die Boltzmann-Verteilung bedingte Besetzungsunterschied, und damit die magnetische Polarisation, im B-System viel kleiner als im A-System. In der rechten Spalte von Abb.3 unten sind die Besetzungen der drei B-Niveaus durch ein Strichdiagramm schematisch angedeutet.

Entfernt man die Probe aus dem Magnetfeld, so fallen die Zeeman-Niveaus im A-System zusammen und sind im Nullfeld H=0 nahezu entartet. Die Quadrupolaufspaltung im B-System wird dagegen durch ein verändertes Magnetfeld kaum berührt. Bei der Entfernung der Probe aus dem Magnetfeld ist die Aufspaltung der Niveaus im A-System dreimal jeweils einer der drei Aufspaltungen im B-System gleich (level crossing). An diesen Punkten treten beide Systeme miteinander in Kontakt, wobei das A-System einen Teil seiner starken Polarisation auf das schwächer polarisierte B-System überträgt. Beim ersten level crossing ist das a- und c-Niveau des B-Systems mit den Zeeman-Niveaus im A-System verbunden (Abb.3). Durch Polarisationsübertragung vom A-System

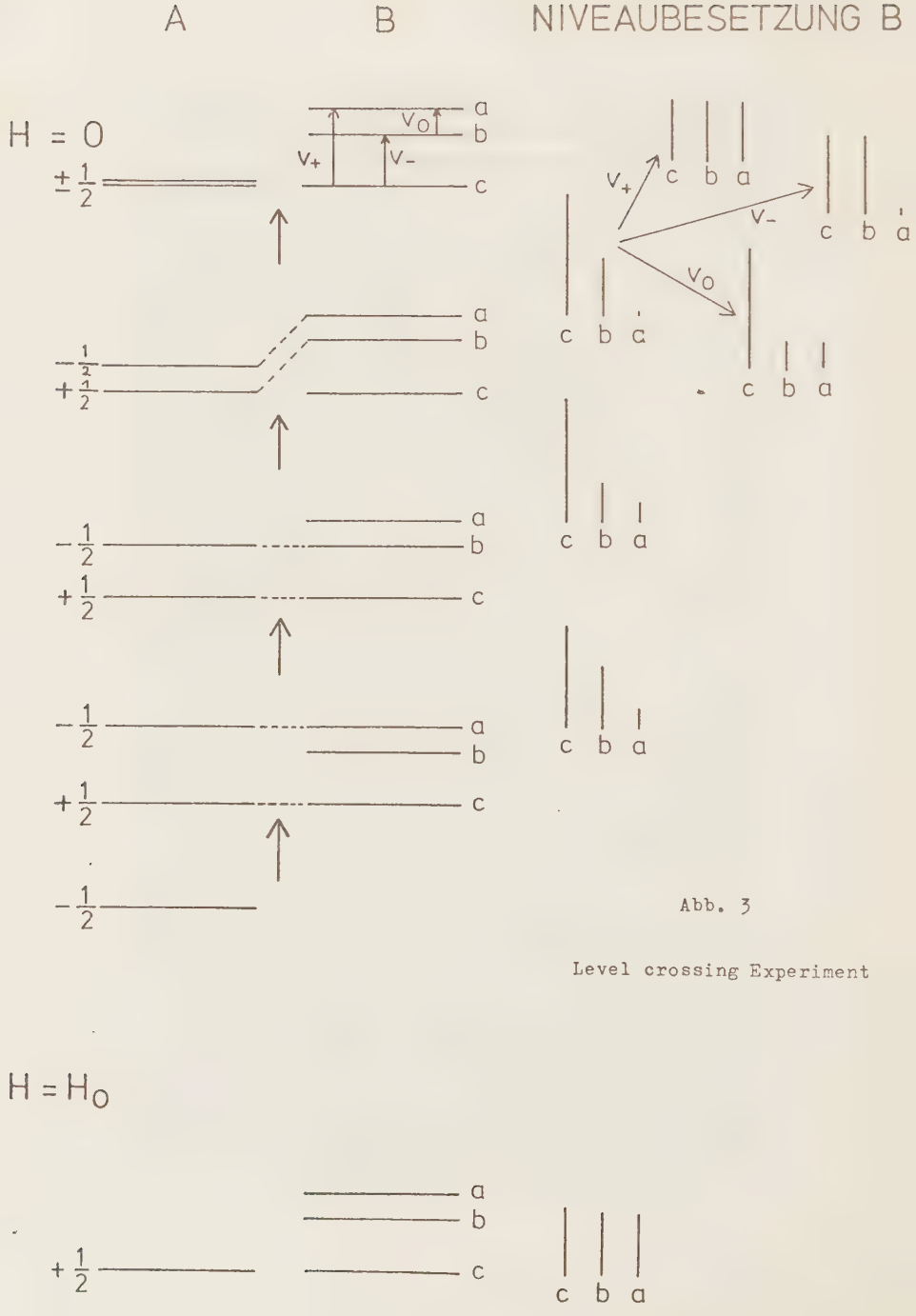


Abb. 3

Level crossing Experiment

nach B wächst dort die Besetzung des c-Niveaus auf Kosten des a-Niveaus. Beim zweiten level crossing wird die Besetzung des c-Niveaus noch einmal, diesmal auf Kosten des b-Niveaus erhöht. Der letzte level crossing Prozeß läßt das c-Niveau unberührt. Die Besetzung des a-Niveaus wird jedoch wie beim ersten level crossing noch einmal, diesmal zugunsten des b-Niveaus entvölkert.

Die Probe ruht nun kurze Zeit (einige Sekunden) im Nullfeld, um dann wieder ins hohe Magnetfeld H_o zurückzukehren. Während des Aufenthaltes im Nullfeld wird sie mit einer Radiofrequenz bestrahlt. Entspricht diese Frequenz keinem der NQR-Übergänge im B-System, so ändert sich an der Polarisation des B-Systems nichts. Tritt dagegen eine Resonanz zwischen Hochfrequenzfeld und B-System ein, so werden die Besetzungen der durch den Übergang miteinander verbundenen Niveaus ausgeglichen. Je nachdem, welcher Übergang betroffen ist, ändert sich die Gesamtpolarisation des B-Systems in charakteristischer Weise (Abb.3). Bei Einstrahlung der ν_+-Frequenz wird die Polarisation nahezu völlig, bei Einstrahlung der ν_-- oder ν_o-Frequenz nur teilweise zerstört. Eine quantitative Analyse zeigt, daß die Polarisation nach ν_--Resonanz etwas höher ist als nach ν_o-Resonanz (siehe Anhang A).

Bei der anschließenden Rückkehr der Probe ins Hochfeld werden alle drei level crossings in umgekehrter Reihenfolge wieder durchlaufen. Es können nun vier verschiedene Fälle eintreten.

Die Protonenrelaxationszeit im Null(=Dipol-)feld T_{1D} sei zunächst kurz gegenüber der Verweildauer im Nullfeld, die Relaxationszeit der Quadrupolkerne im B-System T_{1Q} jedoch lang. Dann wird bei Rückkehr der Probe ins Hochfeld die im B-System vorhandene Polarisation auf das

wegen der raschen Nullfeldrelaxation zu diesem Zeitpunkt unpolarisierte A-System zurückübertragen. Die unmittelbar nach Ankunft der Probe im Hochfeld durch einen 90^{o} Puls gemessene Magnetisierung des A-Systems spiegelt die Polarisation des B-Systems kurz vor Rückkehr der Probe ins Hochfeld wieder. Erfolgte während der Bestrahlung des B-Systems im Nullfeld keine Resonanz, so resultiert unabhängig von der B-Frequenz immer dieselbe A-Magnetisierung. Bei ν_{+}-Resonanz im B-System ist die Magnetisierung des A-Systems drastisch erniedrigt, bei ν_{o}-Resonanz wesentlich weniger, bei ν_{-}-Resonanz noch weniger, d.h. die ν_{+}-Linien im Doppelresonanzspektrum sind wesentlich intensiver als die ν_{o}-Linien, diese ihrerseits geringfügig intensiver als die ν_{-}-Linien.

Wenn sowohl T_{1D} als auch T_{1Q} groß gegenüber der Verweildauer im Nullfeld ist, ergeben sich im wesentlichen dieselben Verhältnisse wie im vorigen Fall. Da jedoch ein Teil der im A-System am Ende des Zyklus gemessenen Magnetisierung nicht vom B-System stammt, sondern im A-System erhalten blieb, ist die Empfindlichkeit der Methode hier etwas geringer.

Ist sowohl die Nullfeldrelaxation der Protonen T_{1D} als auch die der Quadrupolkerne T_{1Q} rasch gegenüber der Verweildauer im Nullfeld, so wird nur die gewöhnliche, sehr geringe Polarisation der Quadrupolkerne auf das A-System rückübertragen, praktisch unabhängig davon, ob Resonanz stattfand oder nicht, eine Polarisation, die im A-System nicht meßbar ist. Unter diesen Bedingungen kann damit ein Doppelresonanzexperiment nicht durchgeführt werden. Vor Aufnahme eines Spektrums muß also geprüft werden, ob nicht trotz sehr kurzer Verweildauer im Nullfeld ein solcher Fall vorliegt, was sich immer dadurch äußert, daß am Ende eines Meßzyklus ohne jeg-

liche B-Bestrahlung keine A-Magnetisierung festzustellen ist. Man muß also auf jeden Fall die Verweildauer im Nullfeld deutlich kürzer als die größere der beiden Relaxationszeiten T_{1D} und T_{1Q} wählen, damit am Ende des Meßzyklus noch eine ausreichende Protonenmagnetisierung vorhanden ist. Natürlich machen auch sehr kurze Hochfeldrelaxationszeiten der Protonen ein Doppelresonanzexperiment unmöglich, da eine vollständige Relaxation der Protonen während der Übergänge vom Hoch- ins Nullfeld bzw. umgekehrt keine Polarisationsspeicherung zuläßt. Die De- und Remagnetisierung des Protonensystems muß also adiabatisch (ohne Relaxationsprozesse) vonstatten gehen, so daß die gesamte Spinpolarisation entlang des Hochfeldes in Spinpolarisation entlang der lokalen Dipolfelder umgewandelt werden kann bzw. umgekehrt. Durch Veränderung der Meßtemperatur können eventuell die Relaxationszeiten so verändert werden, daß das Doppelresonanzexperiment wieder durchführbar wird.

Ist T_{1D} groß, T_{1Q} klein gegen die Verweildauer im Nullfeld, so ist die Protonenmagnetisierung im Hochfeld am Ende des Zyklus ausschließlich durch die Protonen selbst bestimmt. Die Polarisation im B-System am Ende der Anregungszeit im Nullfeld ist immer durch die Boltzmann-Verteilung gegeben, so daß ebenfalls eigentlich keine Doppelresonanzlinien erhalten werden können. Trotzdem findet man bei genügend starker Bestrahlung intensive Linien, die auf den solid state Effekt zurückzuführen sind und auch in den beiden ersten Fällen betreffs T_{1D} und T_{1Q} in Erscheinung treten. Die Protonen sind im äußeren Nullfeld nach den schwachen, lokalen Feldern H_D ausgerichtet, die von anderen Kernen in der Umgebung erzeugt werden. Beim solid state Effekt wird nun gleichzeitig ein magnetischer Übergang $\omega_D=\gamma H_D$ im A-System und ein Quadrupolübergang

ω_Q im B-System angeregt. Beide Übergänge können in gleicher oder umgekehrter Richtung erfolgen, so daß solid state Übergänge bei den Frequenzen $\omega_Q-\omega_D$ und $\omega_Q+\omega_D$ auftreten. Im Fall $\omega_Q-\omega_D$ wird dabei die Besetzung des niedrigeren, magnetischen Niveaus der Protonen erhöht, d.h. die Polarisation des A-Systems erhöht, während bei den $\omega_Q+\omega_D$ Übergängen die Polarisation des A-Systems erniedrigt wird. Man findet im NQR-Doppelresonanzspektrum symmetrisch zur reinen Kernquadrupolfrequenz Satelliten im Abstand von etwa 10 kHz, entsprechend einem lokalen Dipolfeld von einigen Gauß im A-System. Die untere Satellitenlinie ist meist nur schwach entwickelt, da die mit ihr während der Nullfeldanregung verbundene Polarisationserhöhung im A-System durch die gleichzeitig erfolgende Polarisationserniedrigung im B-System teilweise kompensiert wird, wenn die beiden Systeme bei der Rückkehr der Probe ins Hochfeld miteinander koppeln. Beide Effekte verstärken sich jedoch bei der oberen Satellitenlinie, so daß diese meist sehr intensiv ist. Man kann durch Reduktion der Amplitude des Hochfrequenzanregungsfeldes für das B-System die solid state Übergänge in ihrer Intensität herabsetzen, solange die reine NQR-Linie nicht ebenfalls weniger intensiv wird. Am wirkungsvollsten zur Trennung der Satellitenlinien von der reinen NQR-Linie ist die Anwendung eines schwachen Magnetfeldes in der Nullfeldposition der Probe, da damit wegen Erhöhung von ω_D die Satellitenlinien weiter auseinander gezogen werden. In Anhang B sind mehrere Spektren mit solid state Übergängen in Abhängigkeit von Bestrahlungsstärke und äusserem Magnetfeld abgebildet.

Bei konventionellen NQR-Experimenten mißt man im wesentlichen die gewöhnliche Polarisation des Quadrupolsystems (Abb.3 unten, Seite 14), im Doppelresonanz-

experiment die durch Polarisationsübertragung von Protonen verstärkte Polarisation der Quadrupolkerne (Abb. 3 oben). Dies ist der Grund für die höhere Empfindlichkeit des Doppelresonanzverfahrens. Es existieren einige Varianten dieses Doppelresonanzexperimentes für Systeme mit speziellen Eigenschaften, die die Empfindlichkeit noch einmal drastisch erhöhen. So war es zum Beispiel möglich, die Kernquadrupolresonanzen von Deuterium (0.0145% natürliche Häufigkeit)(Lit.31) und ^{17}O (0.037% natürliche Häufigkeit)(Lit.34) an nicht angereicherten Verbindungen zu messen.

II DAS DOPPELRESONANZSPEKTROMETER

1) Hochfeld und Nullfeld

Zur Magnetisierung der Protonen und zum Nachweis der Restmagnetisierung nach dem zweifachen level crossing Prozeß wurde ein Magnetsystem VARIAN 7300/7700 benutzt. Es besteht aus einem Hallsonden-stabilisierten Elektromagneten, einer Stromversorgung, an der die Feldstärke digital eingestellt werden kann, und einem Kühlsystem für Magnet und Stromversorgung. Das Joch des Magneten ist schräg gestellt (Abb.4), so daß die Probe ohne Jochdurchbohrung aus dem Feld nach oben weggezogen werden kann. Ein weiterer Vorteil ist der weite Polkappenabstand von 7.5 cm, der auf den vorgesehenen Gebrauch für ESR-Zwecke zurückgeht. Dadurch war es möglich, ein relativ großes Kryostatenrohr im Magnetfeld unterzubringen, so daß die Innenmechanik des Kryostaten nicht zu diffizil gebaut werden mußte und auch die Probe ein günstiges Volumen erreichen konnte. Trotz des großen Polkappenabstands ist die relative Homogenität bei 9.4 kG mit ca. $5 \cdot 10^{-6}$ über das Probenvolumen für Festkörpermessungen ausreichend. Die meisten der untersuchten Verbindungen wiesen eine Spin-Spin-Relaxationszeit von ca. 10 - 20 μsec auf, entsprechend einer relativen Linienbreite von größer als 10^{-3} bei 40 MHz und 9.4 kG.

Auf das Joch waren bereits vier senkrechte Gewindestangen aufmontiert (Abb.4), die für das Doppelresonanzexperiment einen Experimentiertisch tragen. Dieser wurde aus drei ineinandergeschachtelten, rechteckigen Rahmen aus massiven Vierkantaluminiumstangen gefertigt, die auf kugelgelagerten Rollen mit Gewindestangen gegen-

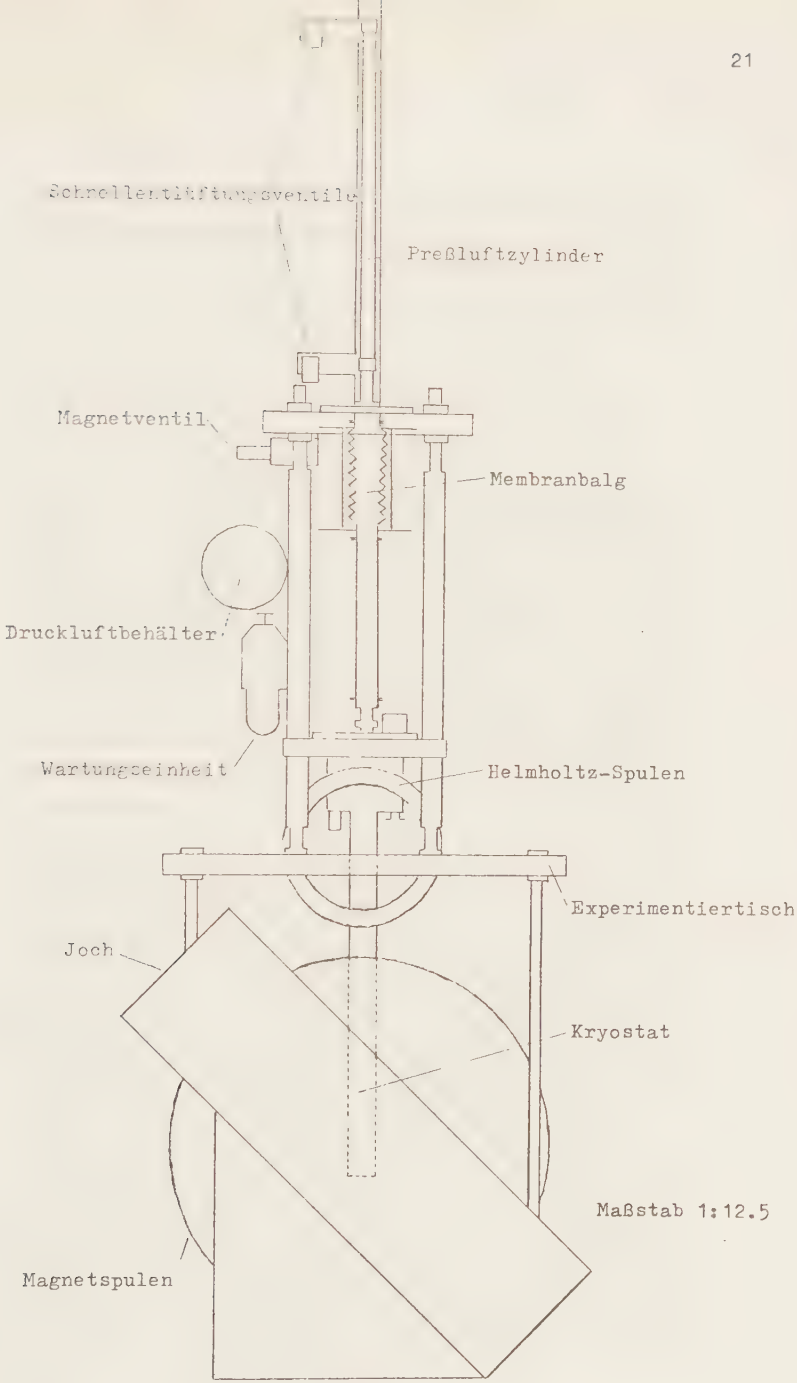


Abb. 4

Aufriß der Doppelresonanzapparatur

einander verschiebbar sind und so eine exakte, horizontale XY-Justierung der auf dem innersten Rahmen ruhenden Doppelresonanzapparatur im Magnetfeld ermöglichen. Der gesamte Tisch kann zudem mit Hilfe von Gewindescheiben in vertikaler Richtung auf den senkrecht aus dem Joch herausragenden Gewindestangen versetzt werden.

70 cm senkrecht über dem Zentrum des Magnetfeldes war eine Restfeldstärke von 5.5 G parallel zu Magnetfeldrichtung festzustellen. Dieses Streufeld wurde mit einem antiparallel zu den Spulen des Elektromagneten angeordneten Helmholtz-Spulenpaar kompensiert, das, in vertikaler Richtung etwas verschiebbar, am inneren Rahmen des Experimentiertisches befestigt ist. Um über das Probenvolumen von ca. 3 cm Länge in vertikaler und je 1 cm Länge in horizontaler Richtung ein praktisch homogenes Gegenfeld zu erzeugen, wurde der Durchmesser der Helmholtzspulen mit Hilfe der bekannten Formeln (Lit.35) auf 380 mm ausgelegt. Auf entsprechende Spulenkörper aus PVC wurde je ein 10x10 mm dickes Wicklungspaket von 320 Windungen aus 0.5 mm dickem Kupferdraht gewickelt. Beide Spulen werden mit einem Konstanter (GOSSEN, Modell 1) bei einer Spannung von 14 Volt entsprechend einem Stromdurchfluß von 375 mA pro Spule betrieben. Diese Anordnung drückte die horizontale Komponente des Streufeldes unter die 1 G Nachweisgrenze des zur Verfügung stehenden Gaußmeters (RFL-INDUSTRIES, Modell 505) herab. Da in den beiden dazu senkrechten Richtungen kein Streufeld festgestellt werden konnte, wurde auf die Anbringung weiterer Spulenpaare verzichtet. Für Experimente, bei denen statt des Nullfeldes eine endliche, kleine Feldstärke benötigt wird, werden die Helmholtzspulen umgepolt, so daß am Probenort eine Gesamtfeldstärke von 11 G vorhanden ist, was im allgemeinen ausreicht. Höhere Feldstärken bis zu ca. 25 G

können mit einem leistungsfähigeren Netzgerät (PHILIPS, Modell PE 1527) erzeugt werden.

2) Transportmechanismus

Auf dem inneren Rahmen des Experimentiertisches sind vier senkrecht stehende Aluminiumvierkantstäbe aufgeschraubt, die am oberen Ende zu Gewinden gedreht sind. Sie tragen über Gewindescheibenpaare einen weiteren Rahmen aus Aluminium, auf dem eine massive Aluminiumplatte aufliegt. Diese wird mit Schrauben auf dem unter ihr liegenden Rahmen befestigt, wobei die Durchführungen in der Platte für die Schraubstifte weit überdimensioniert sind und die Schraubenköpfe durch Unterlegen von Scheiben entsprechend vergrößert wurden. Damit ist die Aluminiumplatte sowohl in horizontaler wie vertikaler Richtung justierbar.

Auf der Platte ist etwas seitlich von der Mitte ein Aluminiumvierkantstab senkrecht aufgeschraubt, der am oberen und unteren Ende jeweils einen weiteren kurzen, horizontal ausgerichteten Seitenstab trägt. Der senkrecht stehende Aluminiumstab dient zur Befestigung eines Preßluftzylinders, die Seitenansätze tragen Schnellentlüftungsventile. Der Preßluftzylinder besorgt den Transport der Probe zwischen dem hohen Feld des Elektromagneten und dem Nullfeld im Mittelpunkt der Helmholtzspulen. Sowohl er als auch die übrigen Teile der Preßluftanlage (Abb.5) wurden von der Firma BOSCH bezogen. Der Hub des Zylinders beträgt genau 700 mm entsprechend dem Abstand zwischen Hochfeld und Nullfeld. Sein Stempel kann von beiden Seiten beaufschlagt

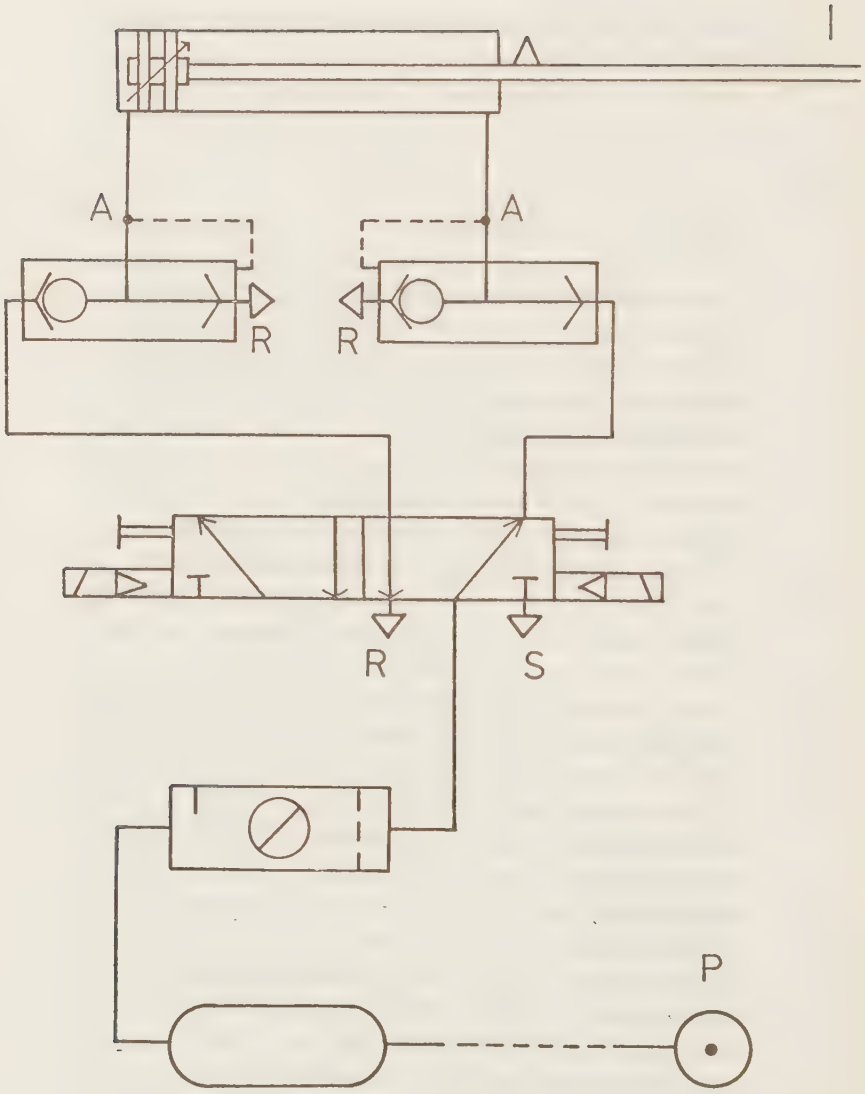


Abb. 5

Preßluftanlage

werden, je nachdem ob eine De- oder Remagnetisierung der Probe durchgeführt werden soll. Die Steuerung der Preßluft nach einer der beiden Seiten, verbunden mit der Entlüftung der jeweils anderen Seite, wird von einem elektromagnetischen Ventil bewerkstelligt, das unterhalb der den Zylinder tragenden Platte befestigt ist. Es wird durch kurze, elektrische Impulse auf einer seiner beiden Steuerleitungen umgeschaltet.

Da auch bei kurzen, longitudinalen Protonenrelaxationszeiten der Proben eine möglichst adiabatische De- und Remagnetisierung durchgeführt werden soll, muß unter Umständen der Probentransport sehr rasch erfolgen. Die Bewegung des Zylinderstempels wird durch unmittelbar an den beiden Zylindereingängen angebrachte Schnellentlüftungsventile auf ca. 0.2 sec pro 70 cm beschleunigt. Die Schnellentlüftungsventile sorgen auf der jeweiligen Abluftseite des Stempels für eine schlagartige Entlüftung. Dies wird durch das Hauptventil allein nicht gewährleistet, da die Zuleitungen und die engen, winkligen Gänge im Hauptventil wegen der endlichen Viskosität des Mediums Preßluft nur einen relativ langsamen Luftablaß erlauben. Die Schnellentlüftungsventile brauchen nicht elektrisch geschaltet zu werden, da die bei Umschaltung des Hauptventils auftretenden Druckdifferenzen für eine automatische Umschaltung sorgen.

Der Zylinder besitzt eine beidseitige, einstellbare, automatische Endlagendämpfung, die auf der Absperrung und Komprimierung eines Luftkissens beruht. Eine auf dem Zylinderstempel befindliche Magnetscheibe schaltet ein außen am Zylinder angebrachtes Reed-Relais (BOSCH). Es hat sich als ausreichend erwiesen, nur am unteren Ende des Zylinders ein solches Relais anzubringen, so daß unmittelbar nach Ankunft der Probe im

Hochfeld durch einen Impuls dieses Reed-Relais die Messung der Restmagnetisierung der Protonen eingeleitet werden kann.

Die in die Anlage eingespeiste Druckluft durchläuft den Filter, Wasserabscheider und Öler einer Wartungseinheit. An ihr läßt sich auch der Arbeitsdruck einstellen. Da der zur Erzeugung der Preßluft verwendete Kompressor (WALTHER, Modell HK 130) in einem anderen Raum steht, der Zylinder jedoch bei Probentransfer schlagartig eine gewisse Menge komprimierter Luft braucht, wurde unmittelbar vor die Wartungseinheit ein Druckluftbehälter mit 20 Liter Inhalt eingeschaltet (MÜNCHNER DRUCKLUFTZENTRALE). Der Kompressor selbst besitzt ebenfalls einen Vorratsbehälter, dessen Druck durch automatisches Ein- und Ausschalten des Gerätes ständig auf 10 bar gehalten wird. An der Wartungseinheit wird dieser Druck mit einem Reduzierventil auf 6 bar Arbeitsdruck herabgesetzt.

Das Gefäß mit der zu untersuchenden Probe befindet sich in einem Kryostaten, der von der Hochfeld- bis zur Nullfeldposition der Probe reicht und im allgemeinen mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Deshalb kann die Probe nicht direkt am Ende der Kolbenstange des Zylinders befestigt werden, da diese bei Aufenthalt der Probe in der Hochfeldposition von flüssigem Stickstoff umgeben wäre, bei Nullfeldposition sich jedoch im Zylinderinneren befindet, so daß das Schmieröl an der Stange gefrieren und die Gummidichtungen ihre Elastizität verlieren würden. Aus diesem Grunde wurde der Zylinder nicht direkt auf den Kryostaten aufgesetzt, sondern auf der bereits erwähnten Aluminiumplatte ca. 70 cm oberhalb des Kryostatenausgangs. Die Probe selbst ist an einer 1 m langen und 10 mm starken, runden Verlängerungsstange aus Edelstahl befestigt, deren End-

gewinde über eine Muffe mit dem Endgewinde der Zylinderstange verschraubbar ist. Am probenseitigen Ende der Verlängerungsstange sind zwei starke Bronzefedern befestigt, in die das Probengefäß, ein auf beiden Seiten mit Kappen verschraubbarer Teflonzylinder, über einen in die obere Kappe eingefügten Stahldraht eingeklemmt werden kann. Der Teflonzylinder hat einen Innendurchmesser von 9 mm, einen Außendurchmesser von 12 mm und eine Länge von 50 mm. Seine obere Kappe kann soweit hereingeschraubt werden, daß die Substanz auf eine Länge von ca. 30 mm fest zusammengepreßt ist. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Signale bei nicht fixierten Pulvern durch Änderung der Pulverlage während des Probentransfers zwischen den beiden Feldern völlig verrauscht werden.

Im Inneren des Kryostaten befindet sich die Empfangsspule eines Kernresonanzspektrometers, die vollständig nach außen hin abgeschirmt sein muß. Die geerdeten Metallwände des Kryostaten besorgen dies innerhalb des gekühlten Raumes. Ohne entsprechende Abschirmung würde jedoch die Kolbenstange samt Verlängerungsstange wie eine Antenne wirken und jede elektromagnetische Störung ins Innere des Kryostaten leiten. Der Preßluftzylinder selbst ist ebenfalls geerdet. Zwischen ihm und dem Eingang zum Kryostaten wurde daher eine flexible, abnehmbare Metallisolierung angebracht, die die Kolbenstange umschließt. Die Isolierung dient gleichzeitig dem nicht minder wichtigen Zweck, die Vereisung der Verlängerungsstange zu verhindern, da sie keine Luftzufuhr von außen ermöglicht und damit auch die Erwärmung der Verlängerungsstange erschwert. Vom Preßluftzylinder aus stößt zunächst ein kurzes Stahlrohr durch die den Zylinder tragende Aluminiumplatte. Am Ende des Stahlrohres ist ein Kleinflansch angeschweißt. Der Kryostatenausgang weist

einen gleich großen Kleinflansch auf. Beide Flansche werden durch ein Messingrohr und einen Membranbalg aus Edelstahl (METALLSCHLAUCHFABRIK PFORZHEIM) miteinander verbunden. Der Membranbalg dient einerseits zu einer längenflexiblen Verbindung zwischen Druckluftzylinder und Kryostat, andererseits kann er nach Lösen der Verbindung zum Kryostatenflansch zusammengedrückt und damit bei Hochfeldposition der Probe die Muffe freigelegt werden, die Kolbenstange und Verlängerungsstange miteinander verbindet. Die Muffe wird von der Kolbenstange entfernt, die Kolbenstange in den Zylinder zurücktransportiert, und anschließend das gesamte Verbindungsstück aus Messingrohr und Membranbalg abgenommen. Dadurch ist die Verlängerungsstange mit Probe dann frei zugänglich.

3) Kryostat

Ca. 25 cm über dem Experimentiertisch sind an den senkrecht aufragenden, vier Aluminiumstäben, die die Preßluftapparatur tragen, Winkelprofile aus Aluminium montiert, auf denen die Flansche des Kryostatenvakuummantels (Abb.6) ruhen. Die Flansche bestehen aus zwei Edelstahlringen von je 242 mm äußerem Durchmesser und 20 mm Dicke, die mit 24 M8 Edelstahlschrauben samt Gegenmuttern fest gegeneinander gedrückt werden. Als Hochvakuumdichtung dient ein 1 mm starker Indiumdrahtring (DEGUSSA) zwischen den Flanschen, der in einer flachen Nut auf dem unteren Flansch aufliegt. Der Innendurchmesser des oberen Flanschringes beträgt 165 mm, der des unteren 179 mm. An der oberen Innenkante bei-

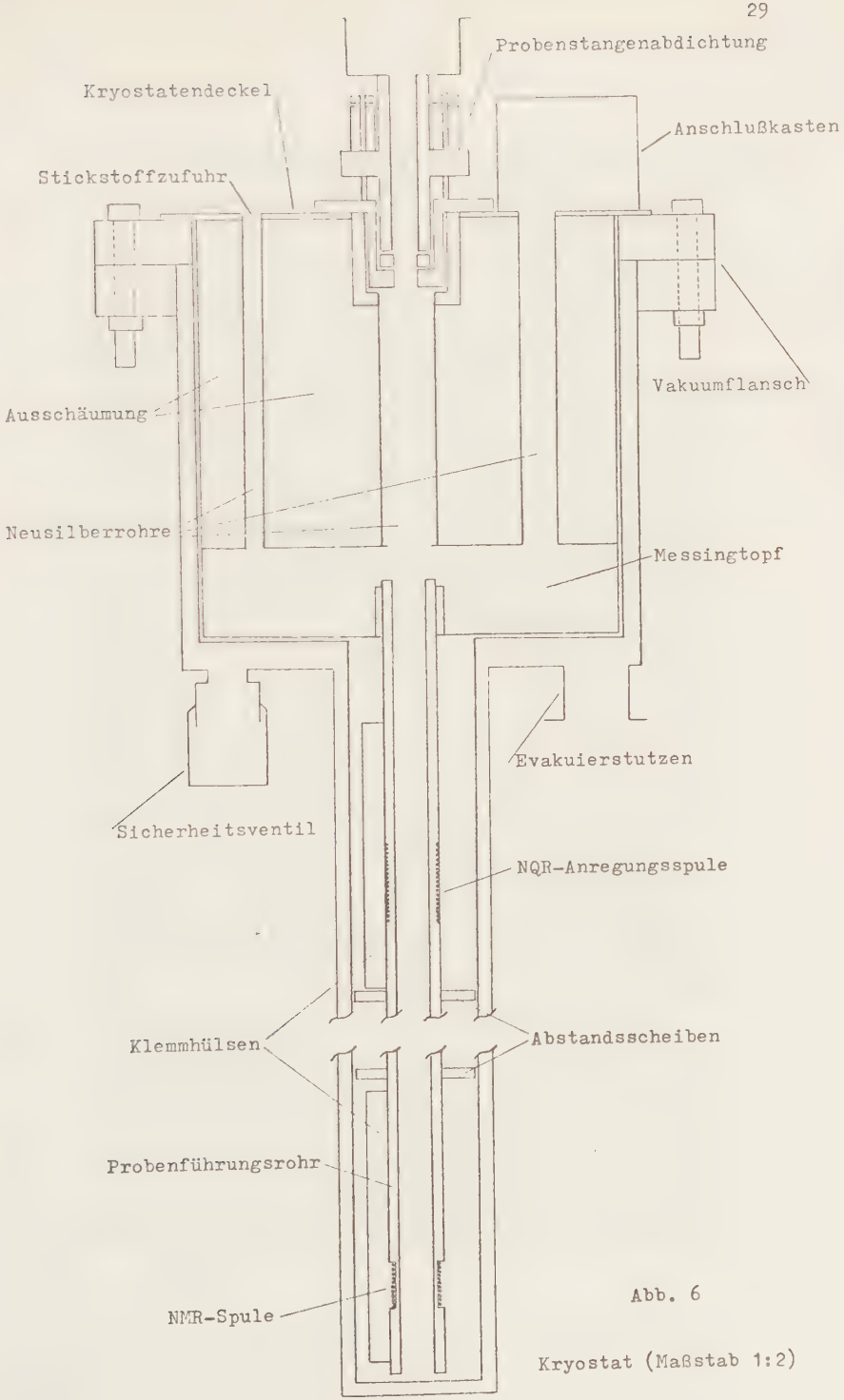


Abb. 6

Kryostat (Maßstab 1:2)

der Ringe sind zwei Edelstahlrohre von 170 mm Länge in Richtung nach unten angeschweißt. Die Wandstärke des inneren Rohres beträgt nur 0.25 mm (CRYOPHYSICS, Darmstadt), da es einen thermischen Ausgleich zwischen dem auf Zimmertemperatur befindlichen Flansch und dem stark abgekühlten Kryostateninneren möglichst verhindern soll. Die Verschweißung zweier Teile von so stark unterschiedlicher Wärmekapazität wie dem dünnwandigen Edelstahlrohr und dem massiven Edelstahlring bietet besondere Probleme. Diese Arbeit wurde daher bei MBB in Ottobrunn in Auftrag gegeben. Sowohl das äußere als auch das innere Edelstahlrohr wird unten durch je eine Edelstahlscheibe abgeschlossen, die in der Mitte ein kreisrundes Loch von 60 bzw. 50 mm ∅ aufweist. An diese Öffnung ist als äußerer Mantel ein Messingrohr von 60 mm ∅ und 85 cm Länge, als innerer Mantel ein Kupferrohr von 50 mm ∅ und 84.5 cm Länge angelötet. Beide Rohre sind an ihrem anderen Ende durch eine Messing- bzw. Kupferscheibe abgeschlossen. Der Raum zwischen den beiden konzentrischen, nur an den Flanschen einander berührenden Teilen wird mit einer Öldiffusionspumpe (LEYBOLD, Modell DO 30) auf $6 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert. Der Vakuumanschluß und ein Sicherheitsventil befinden sich an der Stahlscheibe des äußeren Mantels, die das breitere, obere Rohr mit dem schmaleren, unteren verbindet.

In den oberen der beiden Flansche sind 24 Gewinde eingedreht. Sie halten über entsprechende Schrauben eine Messingscheibe als oberen Abschluß der Innenkammer des Kryostaten. Alle Innenausbauten hängen an diesem Deckel und können zusammen mit ihm aus dem Vakuummantel herausgezogen werden. Vom Deckel aus laufen ein größeres, zentrisches und fünf kleinere, seitlich befindliche, dünnwandige Neusilberrohre zu einer runden

Messingplatte ins Innere des Kryostaten. Die runde Messingplatte bildet den Deckel eines auseinandernehmbaren Messingtopfes. Dieser Topf füllt den ganzen unteren Abschnitt des breiten Kryostatenoberteils aus. Seine untere Abschlußschale besitzt ein aus dem Vollen gedrehtes, zentrisches Gewinde, in das ein 86 cm langes, glasfaserverstärktes Teflonrohr (CADILLAC-PLASTIK, München) von 13 mm innerem und 21 mm äußerem Durchmesser eingeschraubt ist. Dieses Rohr, das durch drei Teflonabstandsscheiben über seine gesamte Länge im Kupferrohr der Meßkammer zentriert ist, führt die Probe von 12 mm äußerem Durchmesser bei ihrem Transfer zwischen den beiden Feldern. Direkt unterhalb des Messingtopfes verengt sich der Vakuummantel des Kryostaten zur eigentlichen Meßkammer. Der untere Abschlußboden des Messingtopfes besitzt an dieser Stelle einen herausgedrehten Kragen, der ihn im inneren Kupferrohr des Vakuummantels zentriert.

Die thermische Isolierung der Meßkammer gegen den Außenraum ist durch das bereits erwähnte, dünnwandige Edelstahlblech im oberen Abschnitt des Vakuummantelinnenteils sowie die dünnwandigen Neusilberrohre zwischen Kryostatendeckel und Messingtopf und die Ausschäumung dieses Zwischenraums mit Polyurethanschaum (VOSS-CHEMIE, Kolbermoor) gewährleistet. Bei der Ausschäumung diente neben Kryostatendeckel und Oberseite des Messingtopfes ein Aluminiumrundkragen als Form, der anschliessend wieder entfernt wurde. Die Neusilberrohre bilden die Zuführungskanäle zum Kryostaten. Durch das größte, in der Mitte befindliche Rohr wird die Stange mit der Probe in den Kryostaten eingeschoben. Die Abdichtung dieses Neusilberrohres nach außen wird durch ein rundes, zur Durchführung der bewegten Stahlstange durchbohrtes Messinggehäuse bewerkstelligt, das über einen Flansch

auf dem Kryostatendeckel aufgeschraubt wird. Es umfaßt in seinem Inneren einen auf Pass gearbeiteten, mit einer Brille gehaltenen Teflonring, der die bewegte Stahlstange umschließt. Oben am Gehäuse ist ein Kleinflansch angebracht, mit dem die Verbindung zum Membranbalg hergestellt wird. Ein anderes Neusilberrohr nimmt die elektrischen Versorgungsleitungen auf und führt sie vom Kryostateninneren zu einem Anschlußkasten auf dem Kryostatendeckel. Ebenfalls durch eines der Neusilberrohre wird flüssiger Stickstoff in den Kryostaten eingeführt.

Die Zufuhr von flüssigem Stickstoff wird durch Druckbeaufschlagung eines 100 Liter Vorratskessels (KARLSRUHER GLASTECHNISCHES WERK, Modell TS 100 K) mit Flaschenstickstoff über zwei Magnetventile bewerkstelligt, von denen eins zur Druckbeaufschlagung, das andere zur Entlüftung des Vorratskessels benutzt wird. Als Heber dient ein Teflonschlauch mit 3 mm lichter Weite, der konzentrisch von einem PVC-Schlauch umgeben ist. Der Raum zwischen beiden Schläuchen wurde mit elastischem Polyurethan ausgeschäumt. Ein mechanisch-optoelektronisches und ein später ansprechendes, rein mechanisches Sicherheitsventil verhindern zu großen Druckanstieg im Vorratskessel. Das mechanisch-optoelektronische Sicherheitsventil besteht aus einem gewöhnlichen, mit dem Vorratskessel verbundenen Niederdruckmanometer, an dessen Zeiger ein Stück Metallfolie geklebt ist. Dieses schiebt sich bei entsprechender Zeigerstellung zwischen eine Infrarotdiode (TIL 24) und einen Phototransistor (TIL 604), wodurch letzterer nichtleitend wird und dabei über eine Komparatorschaltung ein Relais betätigt, das das elektromagnetische Entlüftungsventil des Kessels öffnet. Dieser Vorgang hat Vorrang vor dem ferngesteuerten Verschließen des Entlüftungsventils, so daß auch bei Druckbeaufschlagung des Kessels mit

verschlossenem Entlüftungsventil das Sicherheitsventil arbeiten kann.

Die Temperatur im Kryostaten und gleichzeitig damit auch der Spiegel des flüssigen Stickstoffs wird mit zwei Dioden kontrolliert, von denen die eine am unteren, die andere am oberen Ende der Meßkammer des Kryostaten angebracht ist. Beide Dioden sind Teil je eines nach Analogrechnerprinzipien konstruierten Meßkreises (Lit.37), an dessen Ausgang ein einstellbares Vielfaches der absoluten Temperatur in mV abgegriffen werden kann. Die Meßkreise müssen gelegentlich mit flüssigem Stickstoff und einem Eisbad nachkalibriert werden. Es wurden zwei Dioden verwendet, da der Kryostat auch für Gasbetrieb mit variabler Temperatur vorbereitet ist, wobei dann eine Kontrolle über eventuell auftretende Temperaturgradienten erfolgen muß. In dieser Arbeit wurde der Kryostat jedoch nur als Badkryostat verwendet und so soll hier nicht näher darauf eingegangen werden.

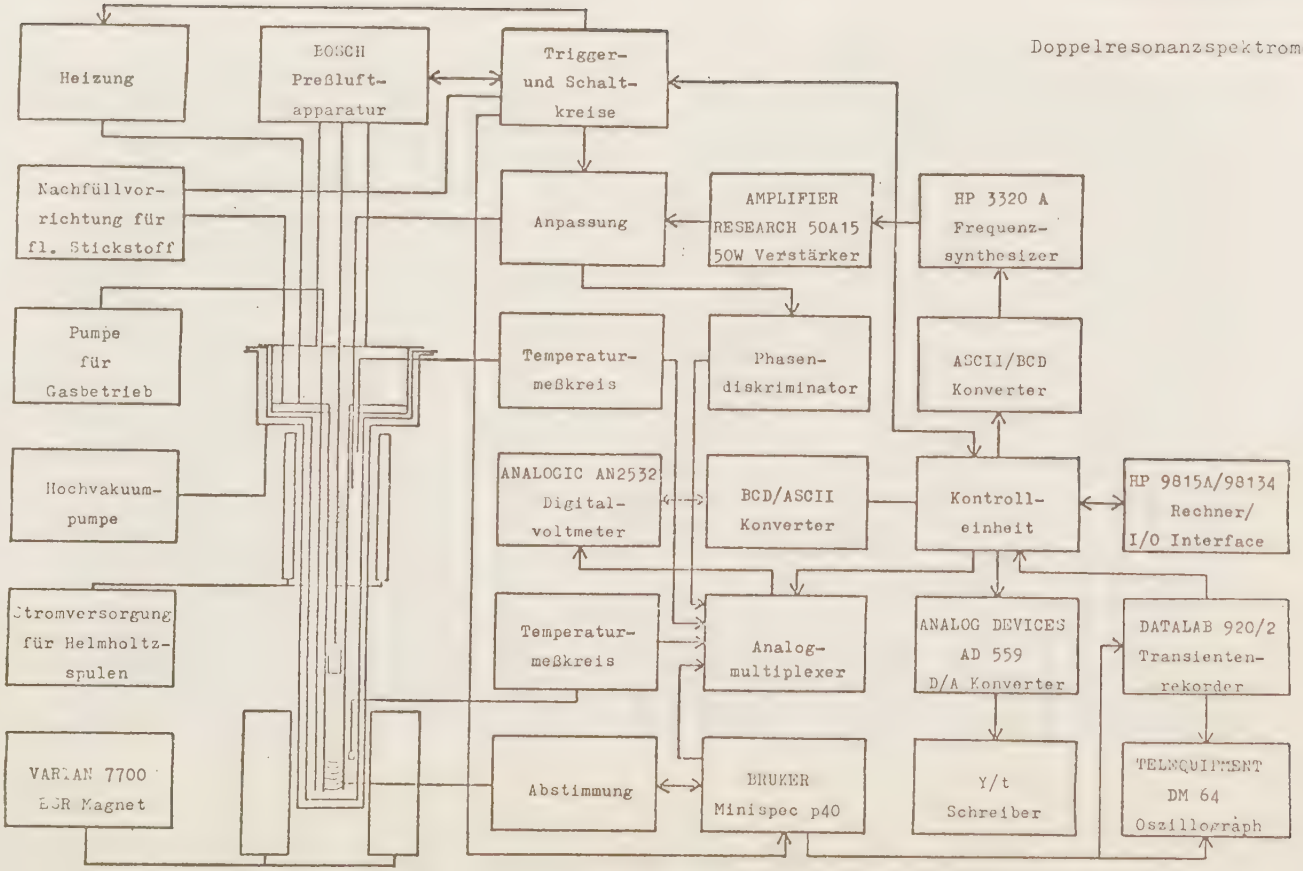
4) Hochfrequenzschaltungen

Neben den bereits bisher besprochenen Teilapparaturen sind im Blockdiagramm des Doppelresonanzspektrometers (Abb.7) insbesondere die elektronischen Meß- und Steuergeräte sowie ihr Zusammenwirken im Spektrometerverband zu sehen. Das Impuls-Kernresonanzspektrometer zur Messung der Protonenmagnetisierung ist ein MINISPEC p40 der Firma BRUKER, Karlsruhe. Es arbeitet mit einer Festfrequenz von 40 MHz (≙9.4 kG für Protonen). Von den verschiedenen Pulsprogrammen des Gerätes wurde hier nur der einzelne 90°-Puls benutzt. Das bei

Abb. 7

Blockdiagramm des

Doppelresonanzspektrometers



mittlerer Bandbreite empfangene Kernresonanzsignal wurde phasenempfindlich gleichgerichtet und mit einer Zeitkonstante von 20 µsec integriert. Der Boxcar-Integrator des Gerätes wurde jeweils auf das erste Maximum der Schwebung des Kernresonanzsignals eingestellt, das sich bei geringfügiger Verstellung des Magnetfeldes ergab. Das Kernresonanzsignal und das Tor des Integrators kann auf einem Oszillographen (TELEQUIPMENT, Modell DM 64), besonders günstig unter Zwischenschaltung eines Transientenrekorders (DATALAB, Modell 920 /2) beobachtet werden. Eine selbst durchgeführte, geringfügige Veränderung der Steuerplatine des MINISPEC ermöglichte eine externe Triggerung des Gerätes.

Das MINISPEC ist für single-coil-Betrieb eingerichtet. Für die hochfrequenztechnische Konstruktion des Probenkopfes wurde im wesentlichen das Schaltungsprinzip des BRUKER-eigenen Probenkopfes übernommen. Nahe dem unteren Ende wurde in das glasfaserverstärkte Teflon-Probenführungsrohr im Kryostaten eine spiralförmige Kerbe eingeschnitten, in die 0.5 mm starker, versilberter Kupferdraht eingewickelt wurde, so daß sich eine Spule von 15 mm Ø und 18 mm Länge mit 11 Windungen ergab. Andere Spulenabmessungen führten zu keinen besseren Ergebnissen. Diese Induktionsspule muß Teil eines abgestimmten Resonanzkreises sein, der die induktive Reaktanz der Spule auf einen rein Ohm'schen Widerstand von 50 Ω transformiert und so den Kreis an den Ausgang des Senders und den Eingang des Vorverstärkers des Kernresonanzspektrometers anpaßt. Um den Schwierigkeiten zu entgehen, die sich mit dem Bau eines abstimmbaren Kreises am Boden des langen Kryostaten ergeben hätten, wurde die induktive Reaktanz der Spule über ein gewöhnliches Koaxkabel (RG-58/CU) mit einer elektrischen Länge von $\lambda/2$ nach außen übertragen. Die an-

schließende Widerstandstransformation war mit Hilfe eines Vektorimpedanzmeßgerätes (HEWLETT PACKARD, Modell 4815 A) und der graphischen Lösung im komplexen Widerstandsdiagramm (Lit.36)(Abb.8) problemlos zu bewerkstelligen. In das Diagramm ist der am Ende der $\lambda/2$-Leitung gemessene Scheinwiderstand eingetragen. Durch Serienschaltung eines Kondensators erreicht man auf einer Geraden konstanten Wirkwiderstandes den Kreis konstanten Wirkleitwertes, auf dem man durch Parallelschaltung eines geeigneten Kondensators zum Punkt mit reinem Wirkwiderstand 50 Ω gelangt. Die Gesamtschaltung ist in Abb.9 dargestellt. Um vor jedem Experiment eine optimale Abstimmung auf maximales Kernresonanzsignal vornehmen zu können, sind beide Kompensationskondensatoren als Trimmer ausgeführt. Die beiden überkreuz geschalteten Dioden blocken kleine Störungen vom Sender nach dem von ihm abgegebenen Hochfrequenzpuls ab. Der Empfänger ist über ein ähnliches Diodenpaar und eine $\lambda/4$-Leitung während des Hochfrequenzimpulses geschützt, da diese Kombination für hohe Eingangsspannungen unendlich hohen Eingangswiderstand besitzt, während die Schutzdioden bei Empfang des im Mikrovoltbereich liegenden Kernresonanzsignals nichtleitend sind und daher am probenkopfseitigen Eingang der $\lambda/4$-Leitung der 50 Ω Eingangswiderstand des Empfängers anliegt.

Genau 700 mm oberhalb der Kernresonanzspule wurde eine zweite Spule mit 19 Windungen und 30 mm Länge zur Anregung der NQR-Kerne auf das Probenführungsrohr gewickelt. Diese Spule ist über ein gewöhnliches Koaxialkabel mit dem Ausgang eines 50-Watt-Verstärkers (AMPLIFIER RESEARCH, Modell 50 A 15) verbunden, der von einem Synthesizer (HEWLETT PACKARD, Modell 3320 A + Opt.003) gespeist wird. Der Verstärkerausgang verträgt außer im allerhöchsten Leistungsbereich Lasten

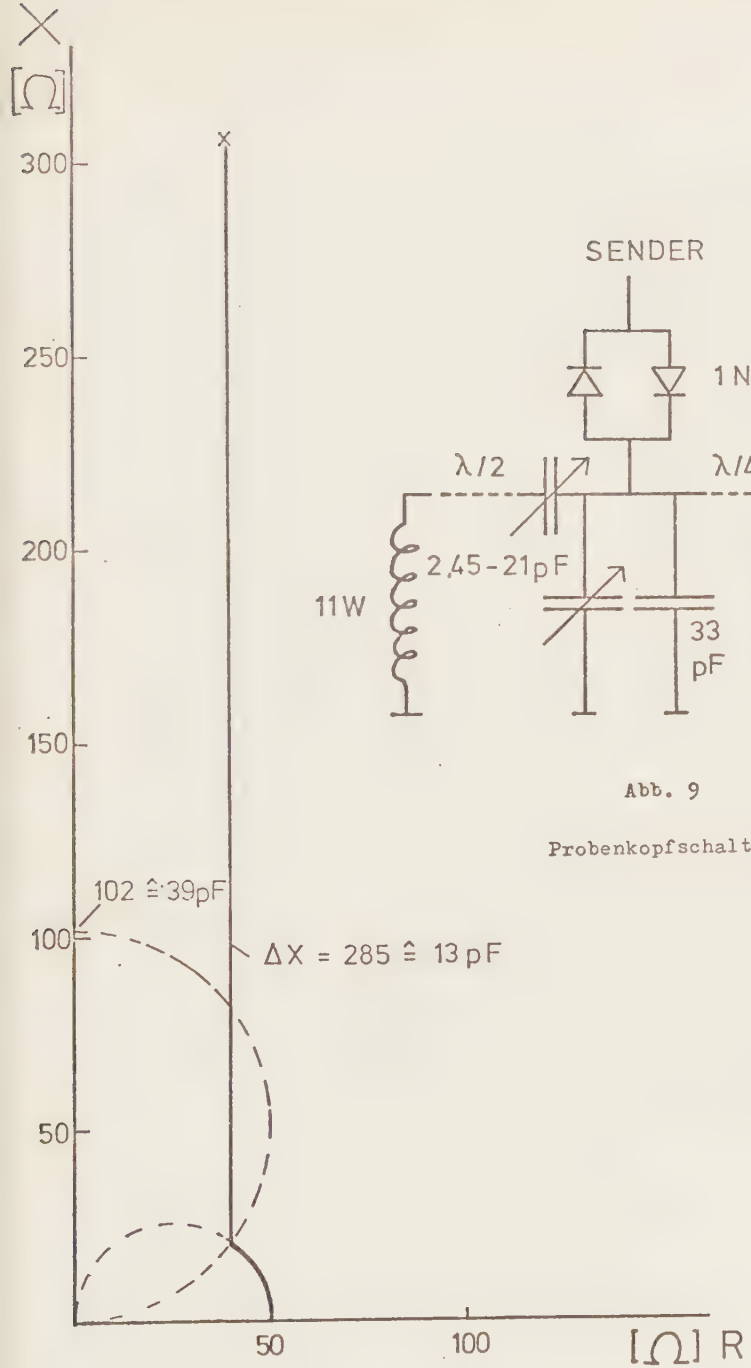


Abb. 8

Widerstandstransformation

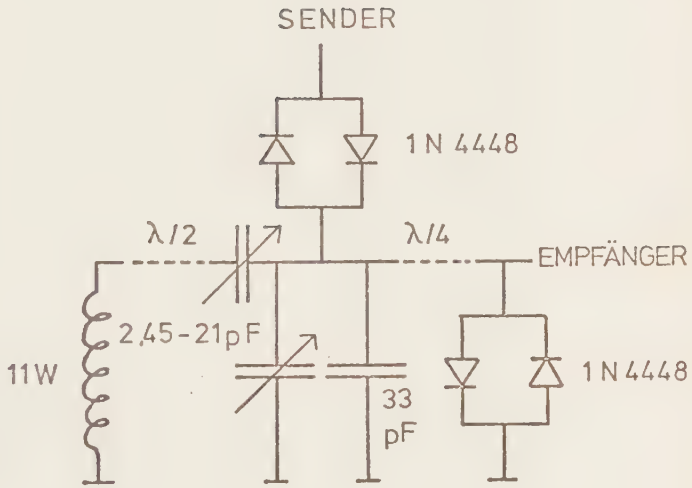


Abb. 9

Probenkopfschaltung

mit beliebiger Impedanz. Um die Spule an den 50 Ω-Ausgang anpassen und außerdem ein in seiner Stärke von der Frequenz weitgehend unabhängiges, elektromagnetisches Feld in der Spule erzeugen zu können, kann zwischen Verstärkerausgang und Spule in Serie ein Kompensationskreis geschaltet werden. Dieser besteht aus einem ölgekühlten, reinen Wirkwiderstand von 50 Ω (HEATHKIT), einem 1000 pF-Plattendrehkondensator (HOPT, Schörzingen) und verschieden großen Spulen für bestimmte Frequenzbereiche (Abb.10). Alle Bauelemente sind in Serie geschaltet. Der Drehkondensator wird jeweils so abgestimmt, daß er zusammen mit der Anregungsspule, dem Verbindungskabel und einer der Hilfsspulen einen Serienresonanzkreis ohne Blindwiderstand bildet. Am Verstärkerausgang liegt dann nur die Last des 50 Ω-Wirkwiderstandes an, so daß die Stromstärke im gesamten Kreis frequenzunabhängig ist. Der Drehkondensator wird über einen Getriebemotor (HALSTRUP, Kirchzarten) bewegt, dessen An- und Abschaltung und Bewegungsrichtung über je ein Relais gesteuert werden kann. Die Resonanzstelle des Serienkreises gibt sich als Minimum der Gleichspannungskurve am Ausgang eines Phasendiskriminators zu erkennen, der die Phasendifferenz der Spannungen längs des Wirkwiderstandes und längs der Gesamtkombination miteinander vergleicht. Im Resonanzfall sind beide Spannungen hinsichtlich Phasenlage und absoluter Größe miteinander identisch. Der Phasendiskriminator wurde mit Vereinfachungen nach Literaturangaben gebaut (Lit.38).

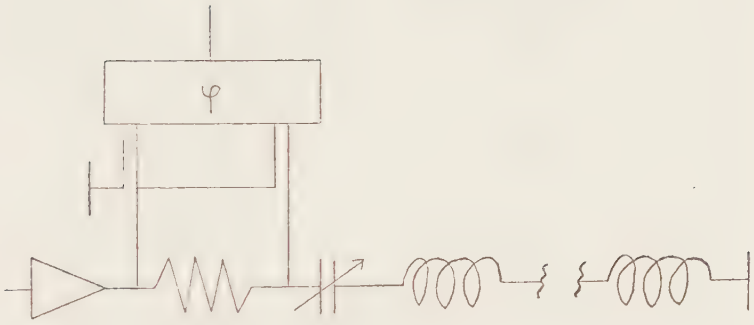


Abb. 10

Kompensationskreis

5) Digitalsteuerung (Lit.61)

Das gesamte Spektrometer wird zentral von einem programmierbaren Tischrechner (HEWLETT PACKARD, Modell 9815 A) mit Massenspeicher (sehr schnelle Bandkassette) und Thermodrucker über ein I/O-Interface (HEWLETT PACKARD 98134 A) gesteuert. Dieses Interface kann auf je acht parallelen Ein- und Ausgangsleitungen beliebige Kombinationen von acht bits ausgeben bzw. empfangen. Buchstaben, Ziffern und sonstige Zeichen werden im ASCII-Code gehandhabt. Neben den je acht Ein- und Ausgabeleitungen für 8-bit-Wörter sind drei Steuerleitungen vorhanden, CTL, FLG und I/O.

Bei Ausgabeoperationen liegt zunächst das 8-bit-Wort auf den Ausgangsleitungen. Kurz danach wird die Spannung auf der CTL-Leitung von +3 Volt auf 0 Volt abgesenkt. Damit kann ein angeschlossenes, peripheres Gerät zur Übernahme des Wortes veranlaßt werden. Das Interface beendet die Ausgabeoperation, wenn das periphere Gerät auf der FLG-Leitung einen Puls an die Zentrale rückübermittelt. Bei Eingabeoperationen legt das Interface zunächst die CTL-Leitung auf 0 und wartet dann auf ein FLG-Signal des peripheren Gerätes, nach dessen Eintreffen das auf den Eingangsleitungen liegende 8-bit-Wort vom peripheren Gerät in den Rechner übernommen wird.

Um die verschiedenen Geräte des Doppelresonanzspektrometers separat nach Bedarf mit dem Interface verbinden zu können, wurde eine Kontrolleinheit (Abb.11) verdrahtet, die den CTL-Puls nur zu jeweils dem Gerät leitet, das vorher angewählt wurde. Jedes Gerät besitzt einen Kennbuchstaben A, B, ... O. Sollen Datentransfers mit einem speziellen Gerät durchgeführt werden, so wird zunächst der für das Gerät spezifische Buchstabe

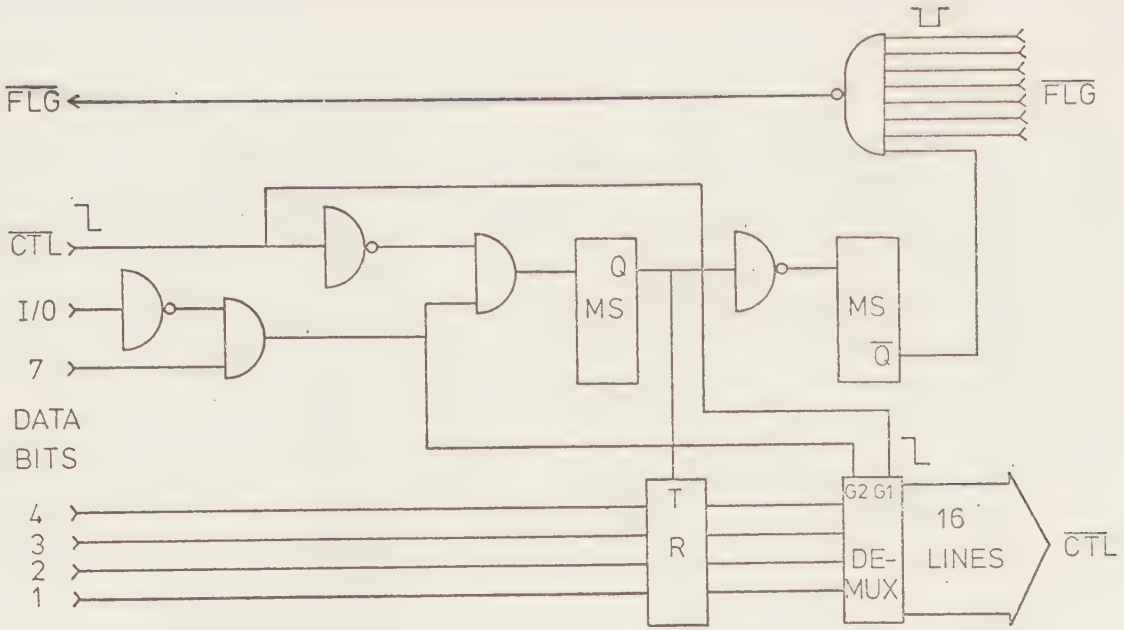


Abb. 11

Kontrolleinheit

vom Rechner ausgegeben. Bei Ausgabe von Buchstaben im Gegensatz zu Ziffern, Vorzeichen u.a. liegt die Ausgabeleitung Nr.7 auf +3 Volt. Die Kontrolleinheit erkennt dies und leitet den etwas später abgegebenen CTL-Puls nicht zu einem der peripheren Geräte, sondern benutzt ihn, um den anliegenden Buchstaben in ein Register abzuspeichern und meldet dann dem Rechner über FLG das Ende der Operation. Die für den im Register abgespeicherten Buchstaben charakteristische 4-bit-Kombination steuert einen Demultiplexer, der irgendeinen an ihm eingangsseitig eingespeisten Impuls entsprechend auf einen von $2^4=16$ Kanälen weiterleitet. Wird kein Buchstabe sondern eine Zahl ausgegeben, oder findet eine Eingabeoperation statt, was die Kontrolleinheit über die Steuerleitung I/O erkennen kann, so wird der CTL-Puls über den Demultiplexer zum betreffenden peripheren Gerät geleitet. Dieses sendet nach Empfang oder Ausgabe eines 8-bit-Wortes, oder auch ohne Datentransfer, einen FLG-Puls an den Rechner zurück.

Der Synthesizer wird mit 1 Ziffer für den Frequenzbereich und 5 Ziffern für die eigentliche Frequenz angesteuert. Jede Ziffer wird durch vier bits binär codiert. Die den bits entsprechenden Spannungen von 0 oder +3 Volt müssen ständig am Eingang des Gerätes anliegen, was durch den Einsatz von sechs 4-bit-Registern erreicht wird (Abb.12). Die einzelnen Ziffern werden jedoch zeitlich nacheinander vom Rechner ausgegeben und müssen daher der Reihe nach in den richtigen Registern abgespeichert werden. Dazu dient ein Zähler, der nach jeder ausgegebenen Ziffer um eine Einheit erhöht und nach der letzten Ziffer automatisch wieder auf Null zurückgesetzt wird. Da nach der sechsziffrigen Zahl immer noch zwei weitere Zeichen vom Rechner aus-

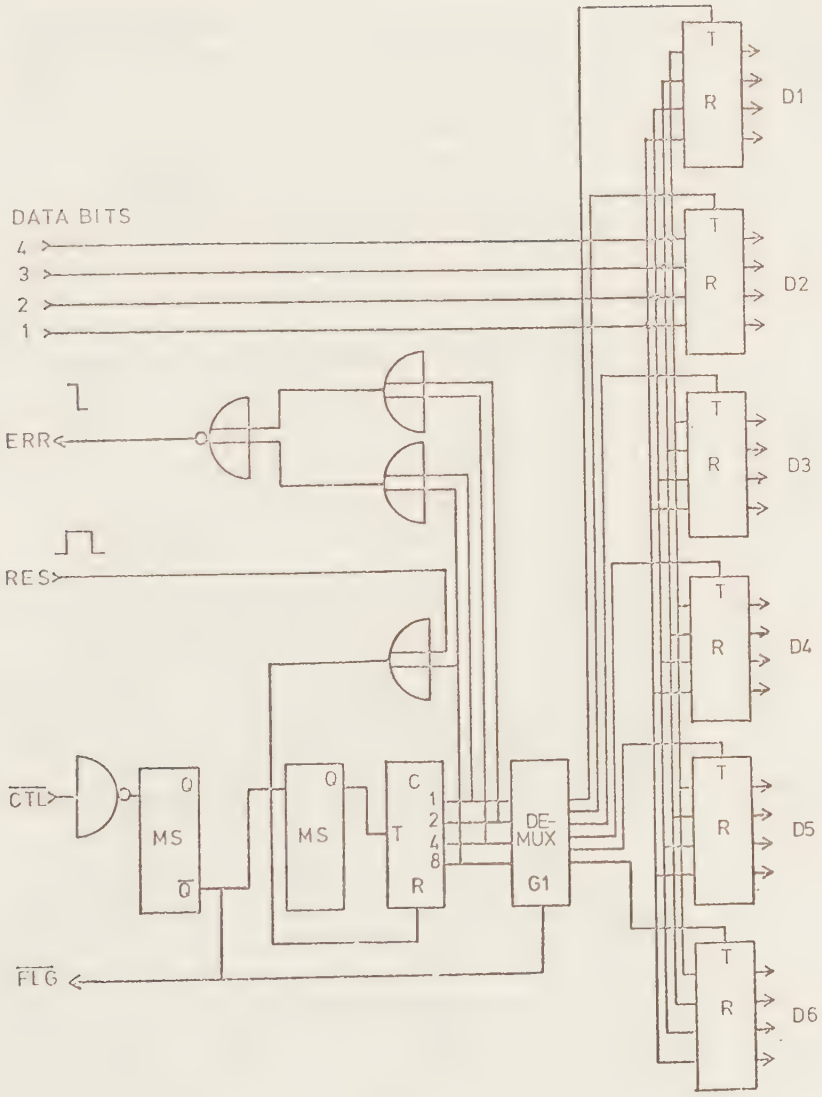


Abb. 12

ASCII/BCD-Konverter

gegeben werden (CR, LF), die normalerweise der Steuerung von Schreibmaschinen dienen, wird der Zähler nicht nach der sechsten sondern erst nach der achten Ausgabeoperation auf Null zurückgesetzt. Der Ausgang des Zählers steuert einen Demultiplexer, wodurch der bei jeder Ziffer eintreffende CTL-Puls zum jeweiligen 4-bit-Register geleitet wird und es veranlaßt, das auf den Ausgabeleitungen liegende Bitmuster der Ziffer abzuspeichern. Der Zähler muß am Beginn der Ausgabe der sechsziffrigen Zahl auf Null stehen, da sonst die einzelnen Ziffern nicht in das ihnen zugeordnete Register eingespeichert werden. Falls der Zähler nicht auf Null steht, was praktisch nur bei Einschalten der Apparatur vorkommt und durch ein Warnlämpchen angezeigt wird, kann er durch Knopfdruck auf Null zurückgesetzt werden.

Das Doppelresonanzspektrometer muß verschiedene Meßwerte aufnehmen und verarbeiten. Dazu gehören die Ausgangsspannung des MINISPEC-Kernresonanzspektrometers mit dem Meßwert für die Protonenmagnetisierung, die Spannungen der beiden Temperaturmeßkreise für den Kryostaten und die für die Abstimmung des NQR-Anregungskreises benötigte Ausgangsspannung des Phasendiskriminators. Alle diese Spannungen werden nach Bedarf auf den Eingang eines Digitalvoltmeters geschaltet. Dazu dient ein rechnergesteuerter Analogmultiplexer (Abb. 13) mit vier Reed-Relais, der jeweils eine von den Ausgangsspannungen der vier verschiedenen Geräte auf eine Sammelleitung schaltet. Jedes Reed-Relais besitzt einen zugeordneten Buchstaben und kann mit Hilfe von Kontrolleinheit und CTL-Puls geschlossen werden. Ein 4-bit-Register speichert die Information darüber, welche von den den vier Relais zugeordneten vier CTL-Leitungen zuletzt gepulst wurde. Der dieser Leitung entsprechende Ausgang des Registers hält das zugehörige Relais ge-

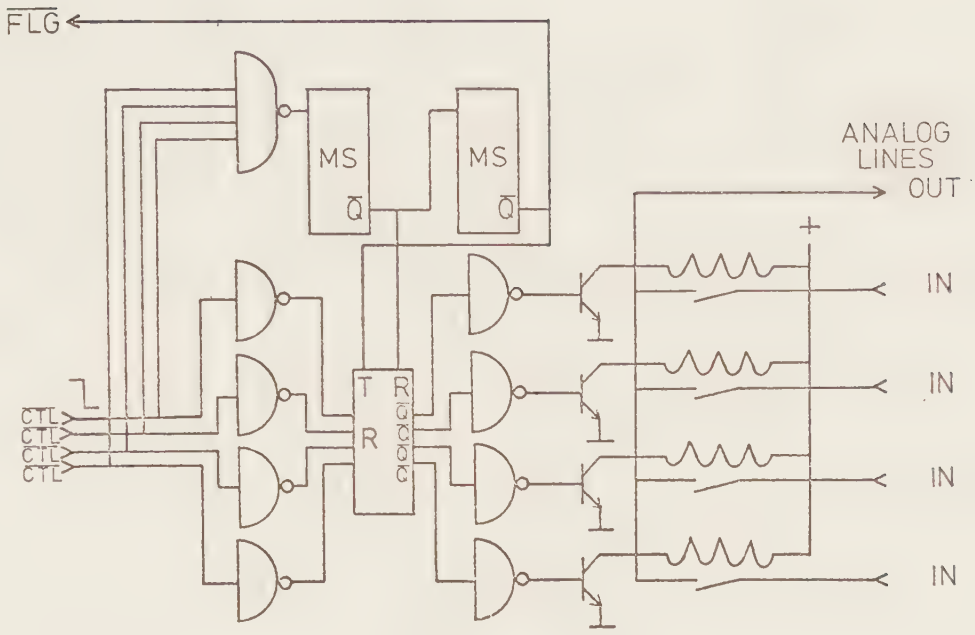


Abb. 13

Analogmultiplexer

schlossen, während die drei anderen Ausgänge des Registers ihr Relais offen lassen. Bei Eintreffen eines CTL-Pulses werden sämtliche vier Registerausgänge zunächst zurückgesetzt und damit die Relaiskontakte unterbrochen. Mit Verzögerung wird dann das Register getriggert und speichert dabei den Spannungszustand der vier CTL-Leitungen ab, von denen die gerade gepulste Leitung ein anderes Spannungsniveau aufweist als die drei anderen. Die Schaltung sorgt also dafür, daß vor Schließen eines bestimmten Relais zunächst alle vier Relais geöffnet werden und vermeidet dadurch Kurzschlüsse zwischen den Analogleitungen.

Die Sammelleitung steht in Verbindung mit dem Analogeingang eines 3-1/2-stelligen Digitalvoltmeters (ANALOGIC, Modell AN 2532, -1.999 bis +1.999 Volt), an dessen Digitalausgang drei mit je vier bit binär codierte Ziffern, ein einzelner Ausgang (1 oder 0) für die Ziffer mit der höchsten Zehnerpotenz und ein Polaritätsausgang (+ oder -) anfallen (Abb.14). Diese Ziffern müssen in der Reihenfolge abnehmender Zehnerpotenz in den Rechner eingegeben werden, wobei vor der ersten Ziffer noch die Polarität, nach der letzten Ziffer ein Endezeichen (Delimiter) eingegeben werden muß. Insgesamt sind also sechs Zeichen nacheinander auf die Eingabeleitungen des Rechners zu schalten. Dazu dienen vier Multiplexer, die jeweils einen ihrer sechs Eingänge mit der dem jeweiligen Multiplexer zugeordneten Bitleitung zum Rechner verbinden. Die Anwahl der Eingänge wird durch einen Zähler bewerkstelligt, der nach jeder Zeicheneingabe um eine Einheit erhöht und nach dem sechsten Zeichen automatisch auf 0 zurückgesetzt wird. Soll eine am Digitalvoltmeter anliegende Spannung digitalisiert und dann in den Rechner eingegeben werden, so wird beim Eintreffen des ersten CTL-

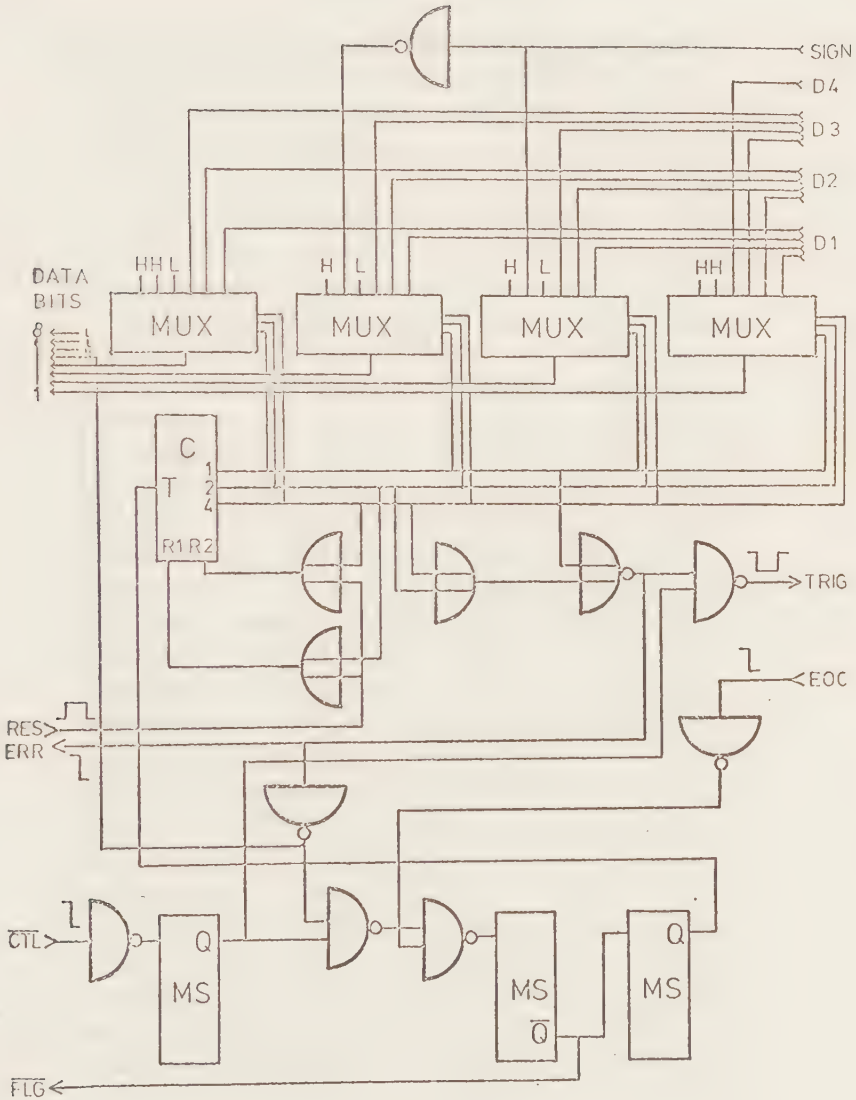


Abb. 14

BCD/ASCII-Konverter

Pulses zur Eingabe des ersten Zeichens zunächst das Digitalvoltmeter getriggert. Sobald der Digitalwert der Spannung an seinen Ausgängen anliegt, gibt das Digitalvoltmeter einen Puls ab (EOC), der auf der FLG-Leitung zum Rechner zurückkehrt und dort die Übernahme des ersten Zeichens veranlaßt. Bei den fünf folgenden CTL-Pulsen ist der Triggerausgang des Digitalvoltmeters gesperrt, so daß nur eine einfache Übernahme der am Ausgang des Digitalvoltmeters anliegenden Zeichen erfolgt.

Da der Rechner die Zeichen im ASCII-Code aufnimmt, müssen nicht nur die Bits 1 bis 4, sondern auch die Bits 5 bis 8 einen definierten Zustand einnehmen. Dieser ist für alle Ziffern gleich, in Bitposition 6 für das Vorzeichen einer Zahl jedoch umgekehrt, so daß beim Zählerstand 0 (Vorzeicheneingabe) eine andere Spannung auf die Digitalleitung 5 gelegt werden muß als bei bei den anderen fünf Zählerständen. Die Bitpositionen 1 bis 4 der Polaritätszeichen + und - sind entsprechend ihrer ASCII-Codierung an den Eingängen der Multiplexer fest verdrahtet soweit sie gleich sind. Bei Unterschieden werden sie vom Polaritätsausgang des Digitalvoltmeters abgeleitet. Die Bits 1 bis 4 des Delimiters (ASCII-Code für ?) sind fest an den Multiplexereingängen verdrahtet.

Um Spektren vom Rechner aus auf dem Y/t-Schreiber (HEATHKIT, Modell IR-18 M) aufzeichnen zu können, stehen die Datenausgangsleitungen des Rechners mit einem 8-bit-Register in Verbindung, das die an ihm anliegende Binärzahl mit Hilfe eines CTL-Pulses speichern kann. Der Ausgang des Registers wird auf einen Digital-Analog-Konverter (AD 559) gegeben, dessen Spannung über einen Operationsverstärker den Schreiber steuert. Das Frequenzspektrum der Quadrupolkerne wird nicht konti-

nuierlich sondern in Inkrementen durchfahren, so daß die Darstellung der Spektren auf einem Punktplotter angemessener wäre. Die Verwendung eines gewöhnlichen Y/t-Schreibers bedingt eine Histogramm-artige Struktur der Spektren.

Der Speicherinhalt des Transientenrekorders kann ebenfalls in den Rechner übertragen werden. Zwei mit den dazugehörigen CTL-Leitungen gekoppelte Dualmultiplexer für je vier bit schalten dazu je nach Bedarf entweder die Ausgänge des Transientenrekorders oder des Digitalvoltmeters auf die Eingangsleitungen des Rechners.

Eine ganze Reihe von Geräten innerhalb des Spektrometersystems wird durch einfache Pulse in Aktion gesetzt. Dazu wird der CTL-Puls benutzt, den die Kontrolleinheit zu dem jeweiligen Gerät leitet. Nach diesem Prinzip arbeitet die Triggerung des Meßprogramms des Impuls-Kernresonanzspektrometers, die Schaltung des Magnetventils der Preßluftapparatur, die Drehung des Motors für den Abstimmkondensator der NQR-Anregung und die Druckbeaufschlagung bzw. Entlüftung des Vorratskessels mit dem flüssigen Stickstoff. Häufig schaltet der CTL-Puls das Gerät nicht selbst, sondern über ein Relais oder einen Transistor, da manche der Geräte nicht mit TTL-Niveau (0 bis 5 Volt) sondern mit höheren Spannungen und Pulslängen arbeiten.

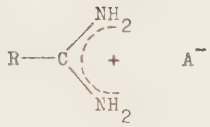
Die Ankunft der Probe im Hochfeld wird durch ein vom Stempel des Preßluftzylinders betätigtes Reed-Relais festgestellt. Der dabei von ihm abgegebene Puls wird als FLG-Signal an den Rechner weitergeleitet, wodurch dessen nach vorheriger Ausgabe eines CTL-Pulses hervorgerufene Wartestellung beendet wird.

III UNTERSUCHUNGEN AN AMIDINIUMSALZEN TEIL I

1) Durchführung der Messungen

Mit Hilfe des vorgehend beschriebenen Spektrometers wurde die Kernquadrupolkopplung von ^{14}N in Amidiniumsalzen untersucht. Als repräsentative Vertreter dieser Verbindungsklasse wurden jeweils die Acetate und Chloride des Formamidinium-, Acetamidinium- und Benzamidiniumions herausgegriffen. Außerdem kamen noch die Chloride des Succinamidinium- und Succinimidiniumions hinzu (Abb.15). Bisher war lediglich das ^{14}N-NQR-Spektrum des Acetamidiniumchlorids bei 77°K mit Hilfe eines Impulsspektrometers vermessen worden (Lit.39). Die Verbindungen wurden nach bekannten Methoden synthetisiert (Lit.40 - 46) mit Ausnahme des Formamidiniumchlorids, das schwer zugänglich ist und deshalb vom Handel bezogen wurde (FLUKA AG). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 zusammengefaßt.

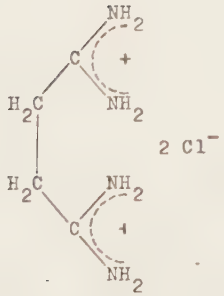
Die Relaxationszeiten wurden mit Hilfe eines Computerprogramms gemessen. Nach 500 rasch (ca. alle drei msec) aufeinander folgenden 90°-Pulsen zur Zerstörung der Protonenmagnetisierung ließ das Programm eine vorher festgelegte Anzahl von PAUSE-Kommandos (ca. 1/8 sec) verstreichen, um dann mit Hilfe eines einzelnen 90°-Pulses die neu aufgebaute Magnetisierung zu messen. Die tatsächliche Dauer einer bestimmten, größeren Anzahl von PAUSE-Kommandos innerhalb des gleichen Programms war für alle Messungen vorher einmal mit einer Stoppuhr ermittelt worden. Für die Hochfeldrelaxationszeit wurde zunächst jeweils die Sättigungsmagnetisierung



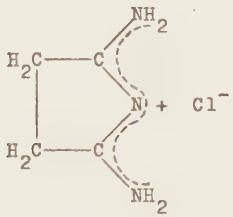
R = a) H b) CH_3 c) Ph

A^- = x) Cl^- y) $CH_3CO_2^-$

a) Form-
b) Acet- } amidinium { x) chlorid
c) Benz- } { y) acetat



2 Cl^-



Succinamidiniumchlorid

Succinimidiniumchlorid

Abb. 15

Tabelle 1

Verbindung	T(°K)	T_{1H}(sec)	r	T_{1D}^{eff}(sec)	r
Formamidiniumchlorid	295	10.1 ± 0.5	0.98	<0.5	
	77	1650 ±190	0.983	4.5± 2.0	0.60
Formamidiniumacetat	295	29 ± 2	0.98	<0.5	
	77	0.68± 0.03	0.993	205 ±18	0.992
Acetamidiniumchlorid	295	9.2 ± 1.0	0.93	<0.5	
	77	≪0.1			
Acetamidiniumacetat	295	9.8 ± 0.3	0.993	4.3± 1.1	0.89
	77	1.36± 0.02	0.998	24.6± 5.4	0.91
Benzamidiniumchlorid	295	44.9 ± 2.4	0.987	<0.5	
	77	7.62± 0.19	0.997	114 ±12	0.954
Benzamidiniumacetat	295	30.6 ± 3.2	0.94	1.4± 0.7	0.69
	77	1.76± 0.11	0.977	30.2± 4.3	0.96
Benzamidiniumchlorid	295	0.39± 0.02	0.991		
$\cdot 2\ H_2O$	77	635 ± 86	0.982	258 ±92	0.82
Succinamidiniumchlorid	295	8.9 ± 1.7	0.84	<0.5	
	77	31.9 ± 1.6	0.984	9.3± 2.7	0.87
Succinimidiniumchlorid	295	12.0 ± 0.7	0.979	<0.5	
	77	106 ± 5	0.987	208 ±29	0.974

Tabelle 2

Verbindung	T(°K)	ν_+(kHz)	ν_-(kHz)	ν_0(kHz)	e^2qQ	η(%)
Formamidiniumacetat	77	1756± 2		725± 4	1858± 4	78.0±0.6
		1733± 2	1033± 4	702± 4	1844± 3	75.9±0.6
Acetamidiniumchlorid	295	2070± 1	1428± 1			
		1995± 1	1353± 1			
Acetamidiniumacetat	295	1925±10	1160±20	780±20	2057±15	74.4±2.5
		1840±20	1090±20	700±20	1953±19	76.8±3.0
	77	1982± 2	1182± 2	800± 2	2109± 2	75.9±0.3
		1875± 2	1088± 2	786± 2	1975± 2	79.7±0.3
Benzamidiniumchlorid	77	2095±10	1390±10	710±10	2323± 9	60.7±1.2
		2145±10	1445±10	690±10	2393± 9	58.5±1.2
Benzamidiniumacetat	295	2000± 5				
	77	2036± 2	1210± 4	824± 4	2164± 3	76.3±0.5
Succinamidiniumchlorid	77	1690± 5	1155± 5	535± 5	1897± 5	56.4±0.8
Succinimidiniumchlorid	77	1690±10		530±10	1900±15	55.8±1.3
		2560±20				

M_∞ gemessen, d.h. die Magnetisierung, die sich nach unendlich langer Wartezeit einstellt, wobei die Meßwerte dann als M_∞ angesehen wurden, wenn nach fünffach erhöhter Wartezeit zwischen Pulsfolge und Meßpuls innerhalb der statistischen Schwankungen keine Erhöhung der Magnetisierung mehr zu messen war. Innerhalb des Bereichs von etwa 0 bis 2/3 der Sättigungsmagnetisierung wurden dann im allgemeinen für fünf verschiedene Wartezeiten t_i jeweils 10 Meßwerte der Magnetisierung M ermittelt (bei großen Relaxationszeiten weniger) und anhand dieser Meßwerte eine Regressionsrechnung mit

$$\ln(M_\infty - M) = -(1/T_{1H})t + \ln(M_\infty) \qquad (21)$$

durchgeführt. Diese Methode ist für die vorliegenden Fälle gerechtfertigt, da T_2 sehr klein gegenüber T_1 ist ($T_2 \approx 10\ \mu$sec), so daß unmittelbar nach den Sättigungspulsen keine Magnetisierung in der XY-Ebene mehr vorhanden ist (Lit.47). Aus der Regressionsrechnung ergab sich die Relaxationszeit T_{1H} und der Korrelationskoeffizient r sowie der anhand der t-Statistik berechnete 95%ige Vertrauensbereich für die Relaxationszeit (Lit.48).

Zur Messung der Nullfeldrelaxationszeit T_{1D}^{eff} ließ das Programm nach der Sättigungspulsfolge eine jeweils gleiche Zeit in der Größenordnung $3 \cdot T_{1H}$ zum Aufbau einer Magnetisierung verstreichen, beförderte dann die Probe ins Nullfeld, ließ wiederum eine gewisse Zeit zum Abbau der im Hochfeld gewonnenen Magnetisierung M_o verstreichen, ließ die Probe dann ins Hochfeld zurückkehren und maß sofort anschließend die Restmagnetisierung M durch einen 90^o-Puls. Bei Variation der im Nullfeld abgewarteten Zeit t resultierte eine Reihe von Werten für M, aus der T_{1D}^{eff} durch Regression zu

erhalten war:

$$\ln(M - M_\infty) = -(1/T_{1D}^{eff})t + \ln(M_o) \qquad (22)$$

In Gl.22 stellt der Korrekturterm M_∞ die trotz (quasi-)unendlich langer Aufenthaltsdauer im Nullfeld erhaltene Restmagnetisierung dar, die sich bei Rückkehr ins Hochfeld ergibt. Damit T_{1D}^{eff} meßbar ist, muß T_{1H} größer als etwa 1/2 sec sein, da sich andernfalls zwischen Rückkehr aus der Nullfeldposition und Anlegen des Meßpulses durch T_{1H}-Prozesse zu viel störende Magnetisierung M_∞ aufbaut. Ein Kernquadrupoldoppelresonanzexperiment war nur dann möglich, wenn T_{1D}^{eff} mindestens 1 sec betrug. Bei kleinerem Wert für T_{1D}^{eff} hätten die Transferzeiten der Probe zwischen Hochfeld und Nullfeld bereits für einen vollkommenen Magnetisierungsverlust gesorgt und auch die Bestrahlungszeiten im Nullfeld wären zu kurz gewesen. T_{1D}^{eff}-Zeiten kleiner als 1/2 sec konnten somit ebenfalls nicht gemessen werden. Die prozentualen Fehler der meisten Relaxationszeiten liegen in einem Bereich, der auch von sehr sorgfältigen, neueren Messungen auf dem Gebiet der Relaxationszeitspektroskopie nicht wesentlich unterschritten wird (Lit.49: 5 - 15 %).

Das Kernquadrupoldoppelresonanzexperiment selbst lief programmgesteuert nach dem bereits früher geschilderten Schema ab. Zu Beginn der Aufnahme eines Spektrums wurde in einer Dialogphase mit dem Rechner eine Reihe von experimentellen Parametern festgelegt (Abb. 16): der Frequenzbereich, über den sich das Spektrum erstrecken sollte, das Frequenzinkrement, um das sich die bei jedem Meßzyklus abgestrahlte Frequenz nach dessen Ende erhöhen sollte, die Relaxationsdauer im Hochfeld, die Anregungsdauer im Nullfeld, die Meßtemperatur und

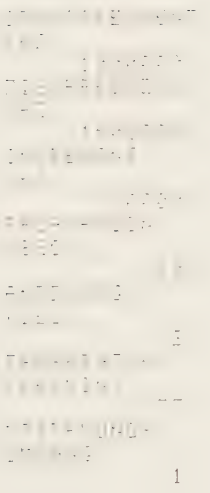


Abb. 16

Dialog zu Beginn eines Doppelresonanz-

experimentes

die Anzahl der unter gleichen Meßbedingungen unmittelbar aufeinander folgenden Meßzyklen, deren Ergebnisse zu mitteln waren. Für alle hier gemessen Spektren wurde jedoch keine Mittelung nach dieser Methode durchgeführt. Im allgemeinen wurde für die Hochfeldrelaxationsdauer der zwei- bis dreifache T_{1H}-Wert benutzt, für die Anregungsdauer im Nullfeld maximal eine Zeitspanne, nach der die Protonenmagnetisierung auf etwa die Hälfte ihres Wertes abgefallen war. Das Frequenzinkrement wurde für die ersten Übersichtsspektren zu 10 - 20 kHz gewählt, für die anschließenden, genaueren Messungen je nach Linienbreite bis zu 1 kHz herabgesetzt. Die Übersichtsspektren liefen mit maximaler Leistung des NQR-Frequenz-Verstärkers (50 Watt), die Feinspektren wurden mit einer Anregungsleistung gefahren, bei der der NQR-Übergang noch keinen sichtbaren Intensitätsverlust erlitt. Um die meist trotzdem noch recht intensiven, aufgrund des solid-Effekts auftretenden Seitenlinien von der reinen NQR-Linie zu trennen, wurden jeweils auch Spektren mit einem 11 G Feld in der NQR-Anregungsposition gefahren, die die fast stets allein in Erscheinung tretende obere Seitenlinie zu höheren Frequenzen verschob. Veränderungen in der Position der reinen NQR-Linie konnten dabei nicht festgestellt werden. Die Fehler der Linienpositionen wurden aufgrund der bei mehrfachem Überfahren festgestellten Schwankungen und der Linienbreite abgeschätzt. Einige ausgewählte Spektren sind in Anhang B abgebildet.

2) Diskussion der Relaxationszeiten

Die longitudinale Relaxationszeit T_1 für ein Teilchen mit Spin 1/2 in einem Feld ω_o/γ, das lokalen, mit der Autokorrelationszeit τ_c rasch fluktuierenden Feldern H'unterworfen ist, ergibt sich zu

$$1/T_1 = \gamma^2 \overline{H'^2} 2\tau_c/(1 + \omega_o^2\tau_c^2) \qquad (23)$$

(Lit.50, Anhang F). Die Temperaturabhängigkeit von T_1 resultiert aus dem Temperaturverhalten von τ_c. τ_c wird mit fallender Temperatur größer, da wegen der langsameren Gitterbewegungen bei niedrigerer Temperatur bestimmte physikalische Momentansituationen langsamer zerfallen. Die Gl.23 weist für T_1 ein Minimum bei $\omega_o\tau_c=1$ auf. Bei diesem Minimum ist das Maximum der Spektraldichtefunktion der statistischen Gitterbewegungen mit der Resonanzfrequenz ω_o identisch, so daß eine wirkungsvolle Relaxation zwischen den durch die Frequenz ω_o verbundenen Eigenzuständen des Spinsystems möglich ist. Das Minimum für T_1 liegt in Festkörpern wegen der großen Korrelationszeiten τ_c meist oberhalb der üblichen Meßtemperaturen (bzw. des Schmelzpunktes). Die Relaxationszeiten T_{1H} wachsen daher im allgemeinen bei niedrigeren Temperaturen an, da sich das Maximum der Spektraldichtefunktion der Gitterbewegungen von der Resonanzfrequenz zu niedrigeren Werten fortbewegt. Diesen Effekt beobachtet man jedoch nur in etwa der Hälfte der vermessenen Amidiniumsalze. Die Relaxationszeiten T_{1H} in den Amidiniumacetaten und im Acetamidiniumchlorid, also in allen Verbindungen mit einer Methylgruppe, sind bei 77°K niedriger als bei 295°K. Dies ist offensichtlich auf die rasche Torsionsschwingung der Methylgruppe zurückzuführen. Sie sorgt für

ein kleines τ_c und verschiebt damit das Minimum der T_1-Kurve zu tieferen Temperaturen als sonst üblich, wobei es offensichtlich näher bei 77°K als bei Zimmertemperatur zu liegen kommt. In einer Serie von Paraffinen etwa wurde das durch Methylgruppenbewegung verursachte Minimum durchwegs in der Nähe von 150°K lokalisiert (Lit.51).

Man entnimmt der Gl.23, daß die bei hohen Feldern gemessenen Relaxationszeiten T_{1H} länger sein müssen als die Nullfeldrelaxationszeiten T_{1D}, solange $\omega_o \tau_c$ für hohe Felder nicht sehr klein gegen 1 ist, was bei Festkörpern nicht eintritt. Bei niedrigeren Feldern ω_o/γ nähert sich also im allgemeinen die NMR-Resonanzfrequenz dem bei niedrigeren Frequenzen liegenden Maximum der Spektraldichtefunktion der Gitterschwingungen. Bei 295°K ist die Verkürzung der Relaxationszeiten im Nullfeld T_{1D} gegenüber denen im Hochfeld T_{1H} in allen Amidiniumsalzen deutlich zu erkennen. Anders dagegen bei 77°K. Die Nullfeldrelaxationszeiten aller Acetate und einiger der Chloride sind wesentlich länger als die Hochfeldrelaxationszeiten. Dies liegt daran, daß in diesen Fällen die effektive Protonenrelaxationszeit durch den level crossing Prozeß beeinflußt wird. Die Polarisation der Protonen im Hochfeld wird ja bei der adiabatischen Entmagnetisierung teilweise auf das Quadrupolsystem übertragen, von wo aus sie bei Remagnetisierung in das Protonensystem rückübertragen werden kann. Bei den Zimmertemperaturwerten ist die Relaxation des Quadrupolsystems offenbar so rasch, daß keine unerwarteten Effekte hinsichtlich der Nullfeldrelaxationszeiten auftreten. Es kann durchaus sein, daß einige der T_{1D}-Werte, die kleiner als die zugehörigen T_{1H}-Werte ausfallen, durch ungenügende Quadrupolrelaxation nach oben hin verfälscht sind. Für alle Fälle

mit $T_{1D}^{eff} > T_{1H}$ muß jedoch der Polarisationsspeichereffekt im Quadrupolsystem die entscheidende Rolle spielen und T_{1D}^{eff} ist mit der Relaxationszeit der Quadrupolkerne T_{1Q} zu identifizieren. Ob T_{1D}^{eff} kleiner oder größer als T_{1H} ist, mag mit der besonderen Kristallstruktur zusammenhängen. So ist z.B. für alle Acetate $T_{1D}^{eff}(77^{\circ}K) = T_{1Q}(77^{\circ}K)$ größer als $T_{1H}(77^{\circ}K)$, jedoch nicht für alle Chloride, was eventuell mit einer durch viel stärkere Wasserstoffbrückenbindung in den Acetaten hervorgerufenen Starrheit der Moleküle im Gitterverband zu erklären sein mag. Ähnlich ist im Succinamidiniumchlorid T_{1D}^{eff} kleiner als T_{1H}, im ringförmigen Succinimidiniumchlorid dagegen T_{1D}^{eff} größer als T_{1H}. In der ringförmigen Verbindung sind die Stickstoffkerne wegen der starren Einbettung in das ringförmige, weniger bewegliche System sicherlich langsamerer Relaxation unterworfen, so daß dadurch T_{1Q} T_{1D} weit überschreitet und die Größe von T_{1D}^{eff} bestimmt. Die größere Starrheit der ringförmigen Verbindung ist auch für die Protonen an den T_{1H}-Werten beider Verbindungen bei $77^{\circ}K$ abzulesen.

3) Spezielle Einzelergebnisse der NQR-Spektren

Bei den Verbindungen, für die die Werte der Relaxationszeiten die Aufnahme eines NQR-Doppelresonanzspektrums zuließen, wurden im allgemeinen alle drei Übergänge (ν_+, ν_-, ν_o) gefunden, so daß auch bei Linienpaaren aufgrund der Summenregel

$$\nu_+ = \nu_- + \nu_o \qquad (24)$$

eine Zuordnung der Linien getroffen werden konnte. Die Linien in den beiden Bernsteinsäureabkömmlingen waren so breit, daß sie ohne weiteres aus mindestens einem Linienpaar bestehen konnten. Damit wurden in fast allen Verbindungen Linienpaare gefunden. Bisher ist lediglich die Struktur des Acetamidiniumchlorids (Lit.52)(Abb.17) bekannt. Die Strukturunterschiede in der Umgebung der beiden Stickstoffatome ein und desselben Moleküls liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Lediglich die Wasserstoffbrückenbindungsabstände zum chelatartig gebundenen Chlor und die N-H und H-Cl Abstände in den beiden anderen Wasserstoffbrückenbindungen weichen voneinander ab. Die Verbindung weist aufgrund der Dimensionen der Elementarzelle und der Dichtemessung acht Moleküle pro Elementarzelle auf. Die Raumgruppe C 2/c, in der das Acetamidiniumchlorid kristallisiert, besitzt pro Elementarzelle acht asymmetrische Einheiten (Lit.53), so daß die NQR-Doppellinien nur auf eine Nichtäquivalenz der beiden Stickstoffatome innerhalb des Moleküls zurückgeführt werden können. Da auch bei den anderen Amidiniumsalzen im allgemeinen zwei Linien pro Übergang zu finden sind, ist die vollständige Mesomerie der zwei Stickstoffgruppen im Festkörper offensichtlich durchwegs gestört, vermutlich, wenn man die Erkenntnisse am Acetamidiniumchlorid verallgemeinern kann, im wesentlichen durch die interionischen Wasserstoffbrückenbindungen.

Beim Acetamidiniumchlorid konnten keine ν_o-Linien gefunden werden. Das ist insofern merkwürdig, als ν_o-Linien sonst stets eine deutlich größere Intensität aufweisen als die ν_--Linien. Außerdem sind die ν_--Linien immer wesentlich schwächer als die ν_+-Linien, im gemessenen Spektrum erscheinen sie aber fast gleich intensiv (Abb.18). Oja (Lit.39) fand bei 77°K ebenfalls

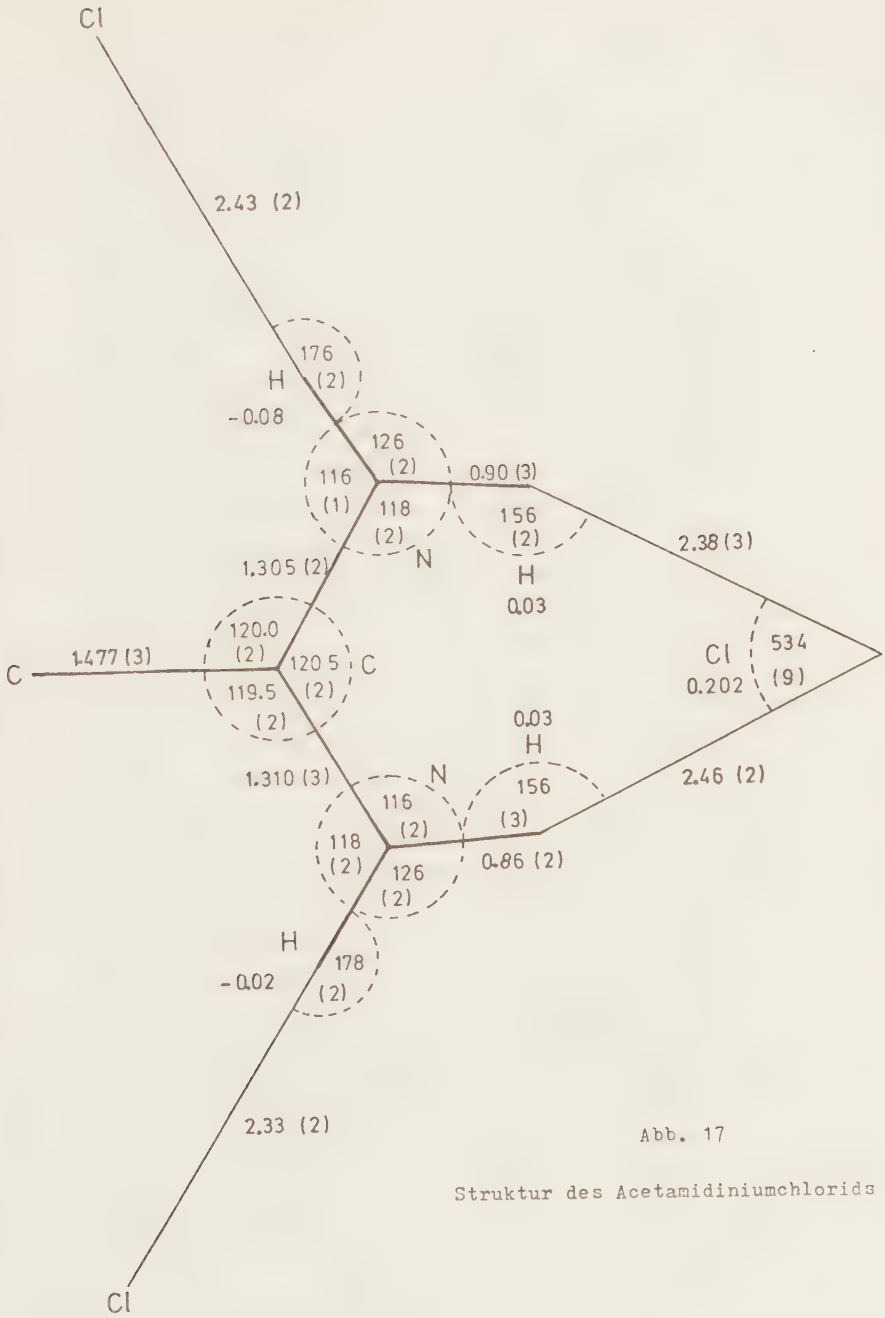
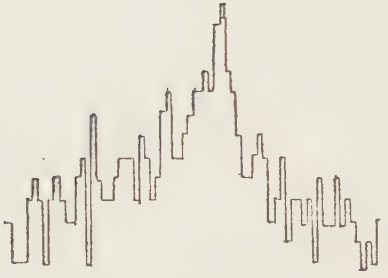


Abb. 17

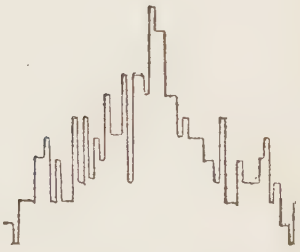
Struktur des Acetamidiniumchlorids

2070 kHz

1995 kHz



1428 kHz



1353 kHz

Abb. 18

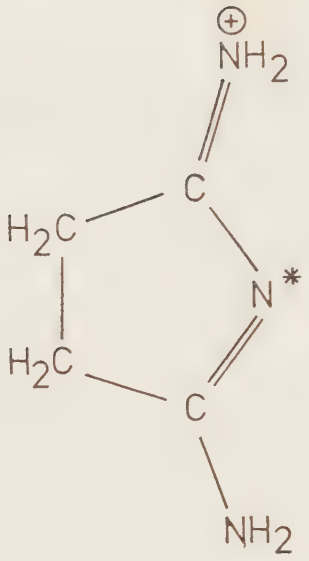
^{14}N-NQR-Spektrum des Acetamidiniumchlorids

zwei Linienpaare im Acetamidiniumchlorid mit etwas höherer Frequenz als die hier bei 295°K gemessenen, die er als ν_+ und ν_- Linien bezeichnete. Wie aus der Arbeit zu entnehmen ist, wurde eine Suche nach den ν_o-Linien nicht durchgeführt. Aufgrund der widersprüchlichen Intensitätsverhältnisse in den hier gemessenen Spektren erscheint die Zuordnung des niederfrequenten Linienpaares als ν_--Linien fraglich, so daß in der Tatelle 2 die Kenngrößen des Feldgradiententensors nicht angegeben wurden.

Im ringförmigen Succinimidiniumchlorid konnte eine schwache Linie bei 2560 kHz gefunden werden, die als ν_+-Linie des Imid-Stickstoffs im Ring gedeutet wird. Die sehr geringe Intensität der Linie läßt darauf schliessen, daß der Ringstickstoff kein direkt gebundenes Proton besitzt, so daß die von Pinner bei der schon vor langer Zeit (Lit.46) erfolgten, ersten Synthese der Verbindung angegebene Strukturformel nicht zutrifft. Die Lage der Linie ist fast identisch mit der bereits bekannten Linie im ähnlich gebauten Melamin (Lit.12) (Abb.19). Die positive Ladung des Succinimidinium-Ions führt offensichtlich zu einem gleich großen π-Elektronenabzug vom Ringstickstoff wie die zusätzlichen Ringstickstoffatome im Melamin, so daß die Asymmetrieparameter beider Verbindungen sehr ähnlich sein müssen. Die maximale Hauptkomponente des Feldgradiententensors in beiden Verbindungen liegt in der Molekülebene und ist durch ein einsames Elektronenpaar bestimmt.

Für ringförmige und offene Bernsteinsäureverbindung ergeben sich im übrigen innerhalb der Fehlergrenzen identische Übergangsfrequenzen, so daß man die ringförmige Verbindung als eine Art "vinyloges" Amidiniumsalz ansehen muß.

Succinimidinium-Ion



Melamin

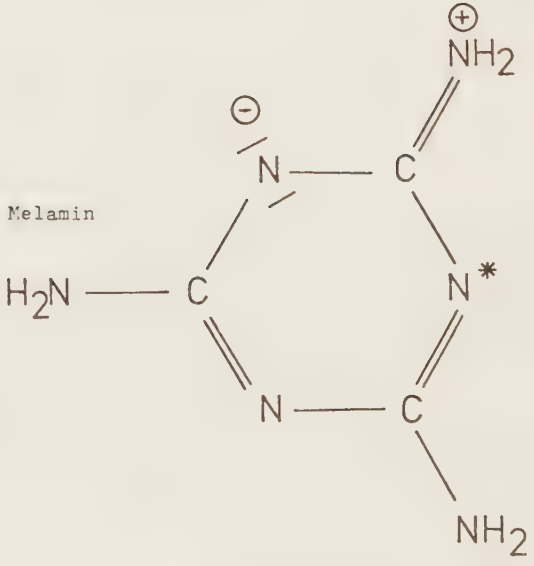


Abb. 19

4) z-Komponente des Feldgradiententensors

In Tabelle 3 sind die in den Amidiniumsalzen gefundenen Werte für $\alpha = e^2 q_{zz} Q / e^2 q_o Q$ und $\alpha\eta$ zusammengefaßt. Die bereits bekannten Ergebnisse für Amide (Lit.22) sind mit aufgenommen worden. Abb.20 gibt die Verhältnisse in Tabelle 3 graphisch wieder. Dabei wurden die Werte der Amidiniumsalze für $\alpha\eta$ beim Formamidiniumacetat über dem willkürlichen Abszissenwert 0 (für den Rest H) und beim Benzamidiniumacetat über dem Abszissenwert 10 (für Ph) aufgetragen und beide Punkte im Diagramm durch eine Gerade verbunden. Diese Gerade gibt zum Ordinatenwert für $\alpha\eta$ von Acetamidiniumacetat den Abszissenwert 7 an. Es ist bemerkenswert, daß bei Eintragung der α-Werte für die Verbindungen mit den drei auf der Abszisse festgelegten Resten wiederum eine Gerade resultiert. Dasselbe gilt für die α-Werte, und annähernd die $\alpha\eta$-Werte in Amiden mit Bezug auf die bereits festgelegten Abszissenpositionen. Die Abszissenposition für CH_3- wurde in den Chloriden versuchsweise auch für den CH_2-Rest der Bernsteinsäurederivate benutzt.

Die Amidiniumgruppierungen dürften wegen ihrer Mesomerie (Abb.21) nahezu planar sein, was sp^2-Hybridisierung an Stickstoff und Kohlenstoff bedeutet. Im Acetamidiniumchlorid sind die Abweichungen von einer mittleren Ebene minimal (Abb.17). Die Symmetrieoperation der Spiegelung an der Ebene ändert die physikalischen Gegebenheiten in der Umgebung der Stickstoffatome nicht. Damit auch der Feldgradiententensor bei dieser Spiegelung unverändert bleiben kann, muß eine seiner drei Hauptachsen senkrecht zur Hybridisierungsebene stehen, denn wegen der Bilinearität der kartesischen Koordinaten im Feldgradiententensor wird diese

Tabelle 3

Rest	H		CH_3		Ph	
Verbindungsklasse	α	$\alpha\eta$	α	$\alpha\eta$	α	$\alpha\eta$
Amidiniumacetate	0.206	0.161	0.219	0.174	0.240	0.183
	0.205	0.156	0.234	0.178		
Amidiniumchloride			0.211	0.119	0.258	0.157
			(Succin-)		0.266	0.156
Amide	0.253	0.095	0.274	0.113	0.270	0.116
					0.287	0.107
					(Phthal-)	

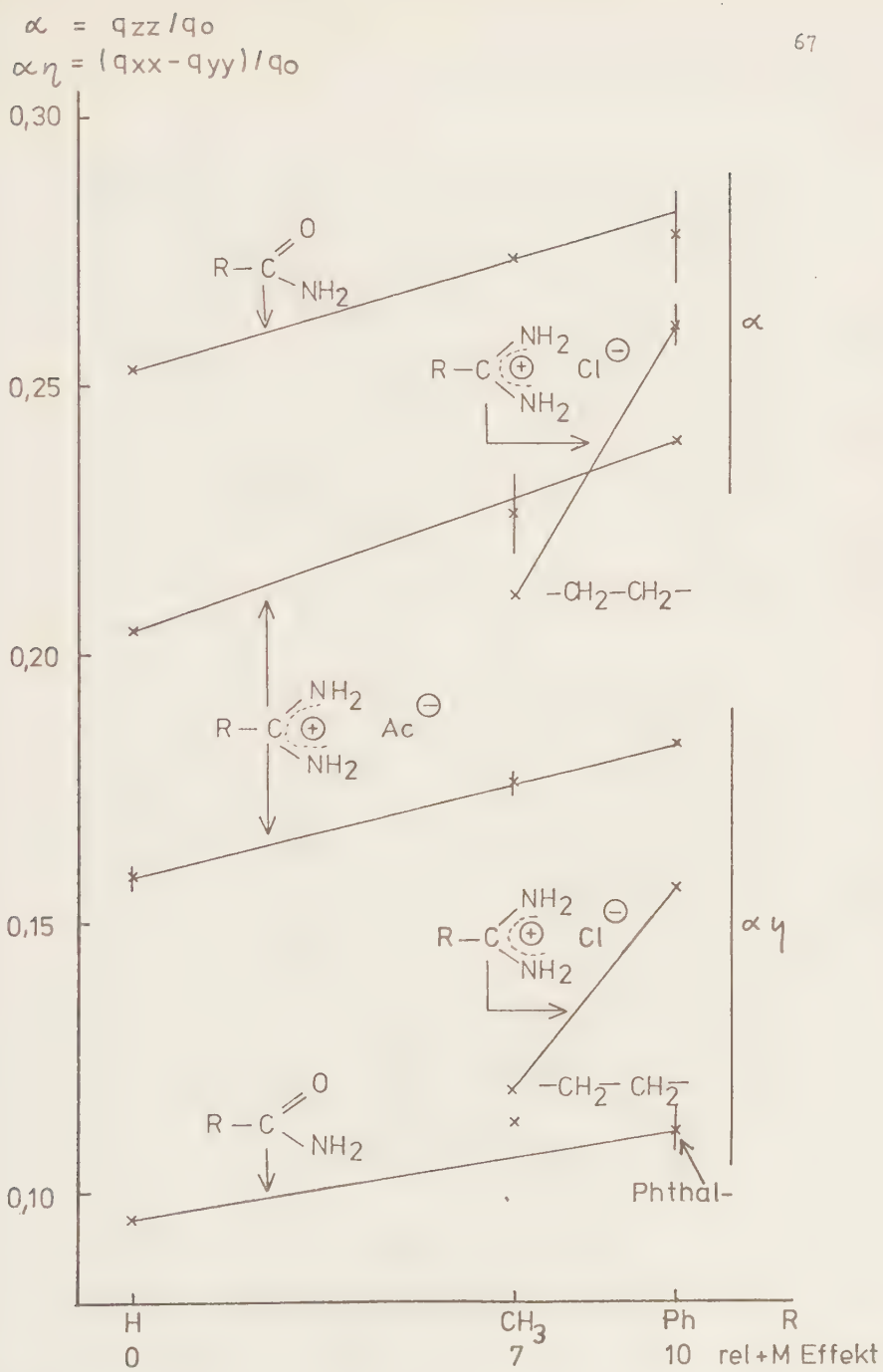


Abb. 20

Kernquadrupolkopplung in Amidiniumsalzen und Amiden

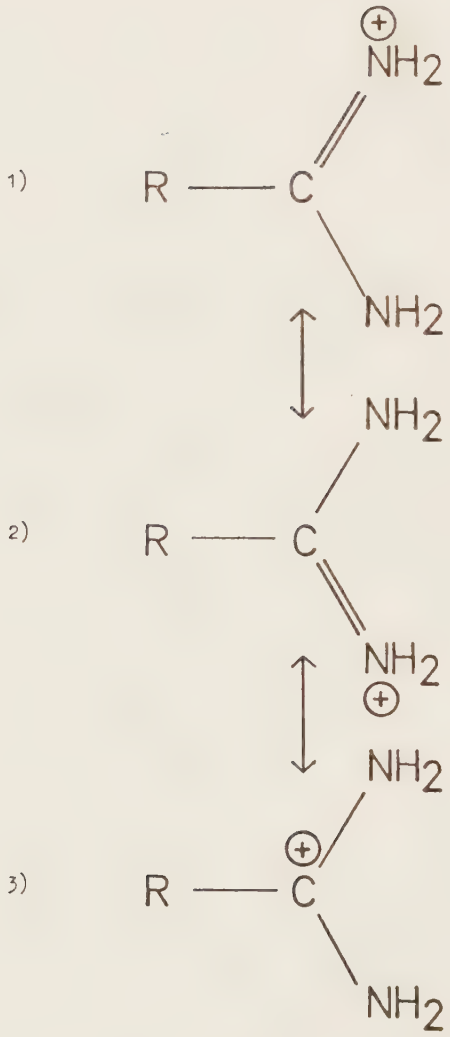


Abb. 21

Grenzstrukturen des Amidiniumions

Achse dann in sich selbst überführt, die beiden anderen Achsen bleiben unberührt. Die Besetzung des π-Orbitals am Stickstoff ergibt sich aus den ersten beiden Grenzstrukturen der Abb.21 zu 1.5. Bei gleichem Gewicht für alle drei Grenzstrukturen ergibt sich unter Einbeziehung auch der dritten Struktur 1.7. Diese beiden Werte stellen in etwa obere und untere Schranke für die π-Besetzung dar. Aus NQR-Messungen an vielen Stickstoffverbindungen (Lit.4) ist ein typischer Besetzungszahlenwert für das Stickstoff-sp^2-Hybridorbital in Richtung der N-H-Bindung von 1.35, für die N-C-Bindung von 1.25 bekannt. Somit sind die Besetzungszahlen σ_i der am Stickstoff zentrierten Orbitale in der Molekülebene kleiner als die Besetzungszahl π des π-Orbitals senkrecht zur Molekülebene.

Abb.22 zeigt die Verhältnisse für die Fälle, in denen die z-Achse senkrecht bzw. parallel zur Molekülebene verläuft. Das Φ_1-Orbital ist das senkrecht zur Molekülebene stehende π-Orbital mit der Besetzungszahl π, die Φ_i-Orbitale sind die drei sp^2-Hybridorbitale mit den Besetzungen σ_i. Die Richtungen der Hauptachse in der Ebene sind unbestimmt (Kreissymbol). Für den Fall, daß die z-Achse senkrecht zur Ebene steht, ergibt sich durch Anwendung der Townes-Dailey-Methode:

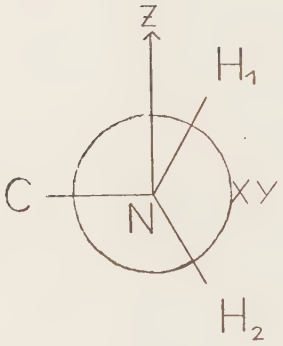
$$q_{zz}/q_o = \pi - (1/2)(\sum_i (c_i^x)^2\sigma_i + \sum_i (c_i^y)^2\sigma_i) = \pi - \bar{\sigma} \quad (25)$$

$$q_{yy}/q_o = \sum_i (c_i^y)^2\sigma_i - (1/2)(\sum_i (c_i^x)^2\sigma_i + \pi) = (\bar{\sigma} - \pi)/2 \quad (26)$$

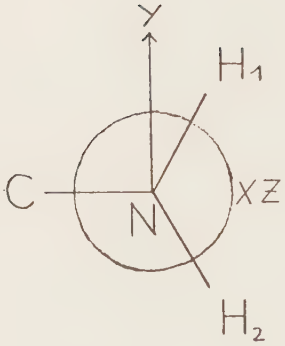
$$q_{xx}/q_o = \sum_i (c_i^x)^2\sigma_i - (1/2)(\sum_i (c_i^y)^2\sigma_i + \pi) = (\bar{\sigma} - \pi)/2 \quad (27)$$

$$(q_{xx} - q_{yy})/q_o = 0 \quad (28)$$

Dabei wurden die Besetzungszahlen σ_i der σ-Orbitale



Stickstofforbitale	Besetzung
$\phi_1 = \psi_z$	π
$\phi_i = c_i^s\psi_s + c_i^x\psi_x + c_i^y\psi_y$	σ_i



Stickstofforbitale	Besetzung
$\phi_1 = \psi_y$	π
$\phi_i = d_i^s\psi_s + d_i^x\psi_x + d_i^z\psi_z$	σ_i

Abb. 22

Achsensysteme am trigonalen Stickstoffatom

durch eine mittlere Besetzungszahl $\bar{\sigma}$ ersetzt und Gebrauch von der Tatsache gemacht, daß die Summe der Quadrate der Spalten einer Matrix 1 ist, wenn diese Matrix die Transformation einer orthonormierten Basis in eine andere, ebenfalls orthonormierte Basis beschreibt. Da π größer als $\bar{\sigma}$ ist, ergibt sich aus Gl.25 ein positiver Wert für α, d.h. q_{zz} ist negativ, da q_o ebenfalls negativ ist ($e^2 q_o Q = -9$ MHz, $Q = +0.016 \cdot 10^{-24}$ cm^2).

Liegt die z-Achse in der Molekülebene, so ergibt sich entsprechend:

$$q_{zz}/q_o = (\bar{\sigma} - \pi)/2 \tag{29}$$

$$q_{yy}/q_o = \pi - \bar{\sigma} \tag{30}$$

$$q_{xx}/q_o = (\bar{\sigma} - \pi)/2 \tag{31}$$

$$(q_{xx} - q_{yy})/q_o = 3(\bar{\sigma} - \pi)/2 \tag{32}$$

Da die π-Besetzung π größer als die mittlere σ-Besetzung $\bar{\sigma}$ ist, muß q_{zz}/q_o in diesem Fall negativ sein. η ist jedoch immer positiv definiert, so daß $q_{zz}\eta/q_o = (q_{xx}-q_{yy})/q_o$ ebenfalls negativ ist in Übereinstimmung mit Gl.32. Man könnte statt der y-Achse (Abb.22) auch die x-Achse senkrecht zur Molekülebene wählen. Es würden sich dieselben Formeln wie in Gl.29-32 ergeben, nur mit vertauschten Rollen für x und y. Damit würde jedoch $q_{zz}\eta/q_o = (q_{xx}-q_{yy})/q_o$ positiv sein, was in Widerspruch zu Gl.29 stände. Somit ist die in Abb.22 getroffene Lagebestimmung für y die einzig mögliche, wenn z in der Ebene liegt. Man sieht jedoch sofort, daß die Gl.30 die Festlegung

$$|q_{zz}| \geq |q_{yy}| \geq |q_{xx}| \tag{33}$$

verletzt, so daß die z-Achse nicht in der Molekülebene liegen darf. Für den Fall, daß sie senkrecht zur Molekülebene steht, ergeben Gl.25-27 keinen Widerspruch zu Gl.33. In der den Amidiniumsalzen ähnlichen Verbindung Thioharnstoff ist durch NQR-Einkristallmessungen die Lage der z-Achse ebenfalls senkrecht zur Molekülebene gefunden worden (Lit.54).

Damit lassen sich nun anhand Gl.25 die α-Werte der Tabelle 3 direkt mit den Besetzungszahlenunterschieden zwischen dem π- und den σ-Orbitalen am Stickstoff in den Amidiniumsalzen (und Amiden) identifizieren. Aus Abb.20 für α und Gl.25 ergibt sich der zu erwartende Effekt, daß die Reste in der Reihenfolge H, CH_3, Ph steigende π-Dichte π am Stickstoffatom verursachen und daß damit die Abszisse in Abb.20 den relativen, mesomeren Effekt dieser Gruppen angibt.

Die Amide besitzen nach den NQR-Ergebnissen (Abb. 20) im Vergleich zu den Amidiniumsalzen eine höhere π-Dichte am Stickstoff, was aufgrund der Tatsache verständlich ist, daß die für die Amide in Analogie zu den Amidiniumsalzen angebbare 2. und 3. Grenzstruktur (Abb.21) mit einfach gebundenem Sauerstoff und doppelt bzw. einfach gebundenem Stickstoff ungünstiger ist als die Grundstruktur.

Bei den Benzamidiniumsalzen weisen die Chloride einen größeren Wert für α auf als die Acetate. Dieses Phänomen wurde von Oja (Lit.39) bei den Guanidiniumsalzen erstmals erkannt und ist durch die stärkere Wasserstoffbrückenbindung in den Acetaten zu erklären. Die größere Nähe eines negativ geladenen Donorzentrums polarisiert die Elektronen der N-H-Bindungen zum Stickstoff hin, worauf durch σ-π Polarisation ein Ladungsabfluß aus dem π-Orbital in Richtung des Kohlenstoffs erfolgt. In Gl.25 wird dabei $\bar{\sigma}$ größer, π jedoch kleiner,

so daß ein kleineres α resultiert.

In diesem Zusammenhang ist aus Abb.20 zu ersehen, daß die Gleichsetzung von mesomerem Effekt der CH_3-Gruppe in den Acetaten und der CH_2-Gruppe des Bernsteinsäurerestes in den Chloriden nicht möglich ist, da sonst der α-Wert für die letztere Verbindung höher als der α-Wert des Acetamidiniumacetats sein müßte. Offensichtlich wirkt die positiv geladene Amidiniumgruppe am anderen Ende des Moleküls selbst über zwei gesättigte Kohlenstoffatome hinweg stark ladungsabziehend. Dieser Effekt wurde auch bei den α,ω-Dinitrilen gefunden (Abb.23)(Lit.4), in denen der NQR-Frequenzabfall vom Malodinitril (n=1) mit sicherlich starker Wechselwirkung der Nitrilgruppen zum Bernsteinsäuredinitril (n=2) weit geringer ist als vom letzteren zum Glutarsäuredinitril (n=3), bei dem praktisch eine elektronische Trennung der Nitrilgruppen wie in noch höheren Homologen erreicht ist. Ähnliches gilt auch für die α,ω-Dichloride (Abb.23)(Lit.4).

In Gl.25 tritt neben der π-Besetzung am Stickstoff die mittlere σ-Besetzung auf. Ein ansteigender Wert für α in der Reihe vom Formamidinium- zum Benzamidiniumion könnte also auch durch ein Absinken von $\overline{\sigma}$ verursacht sein. Die Elektronenverteilung im σ-Gerüst um das Stickstoffatom herum dürfte im wesentlichen durch drei Effekte beeinflußt werden: die Elektronegativität des Restes R-C(=X)-, die Geometrie der Bindungen und π-σ Wechselwirkungen.

Tabelle 4 gibt die unter der Annahme von Elektronegativitätsausgleich (Lit.55, 56) berechnete σ-Gruppenelektronegativität χ für die Molekülreste R-C(=X)- in Amiden (R-C(=O)-) und Amidiniumsalzen ($R\text{-}C(\overset{+1/2}{=}NH_2)\text{-}$) an. Die Elektronegativitäten der beiden ersten Gruppen bei den Amiden wurden der Originalarbeit entnommen,

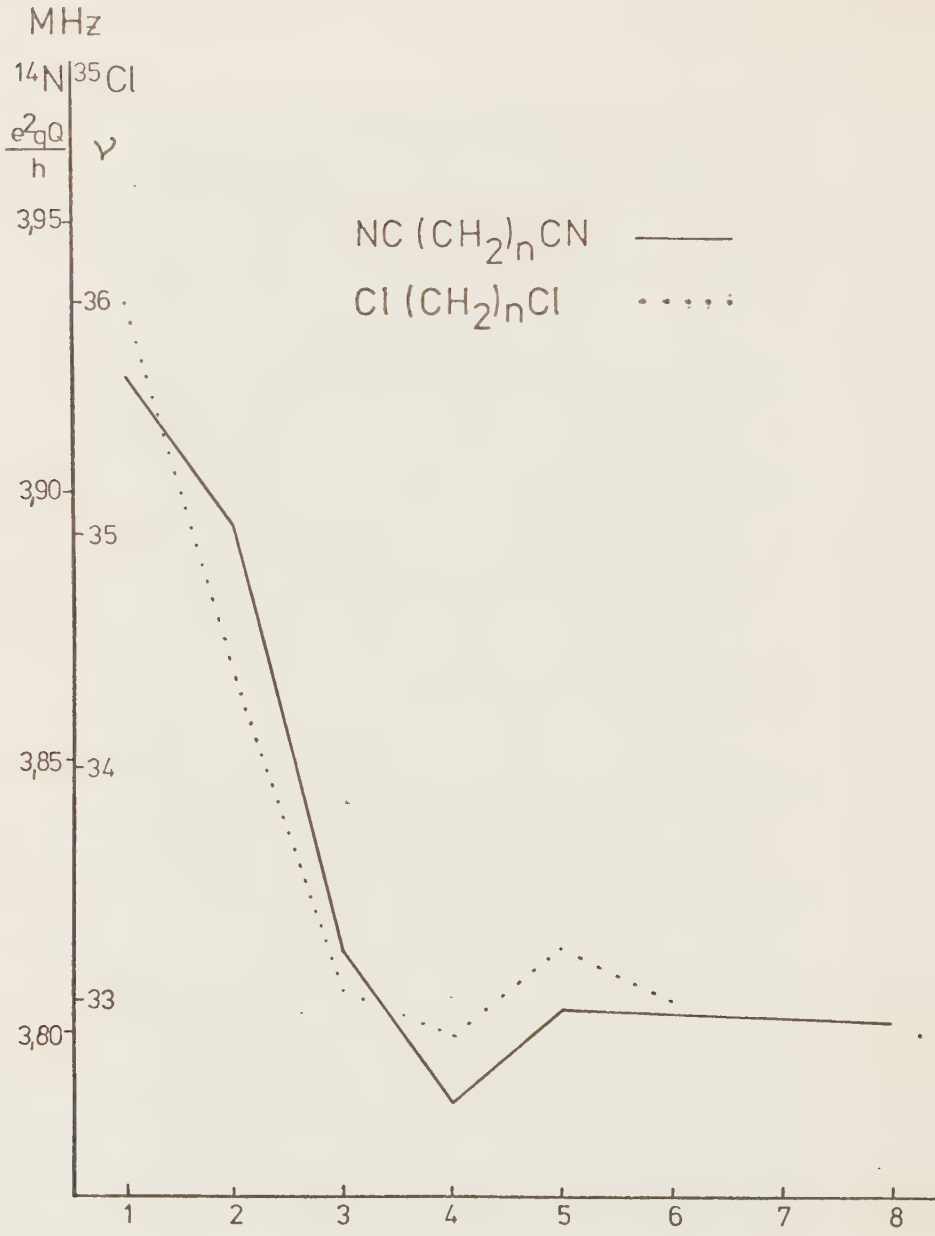


Abb. 23

Kernquadrupolkopplung in α,ω-Dinitrilen (Dichloriden)

Tabelle 4

R	χ_{RCO-}	$\chi_{RCNH_2^{+1/2}-}$
H	9.97	9.55
CH_3	8.63	8.74
Ph	8.52	8.60

die der Benzoylgruppe aus der dort angegebenen Gruppenelektronegativität von Phenyl- und Carbonylgruppe, die der R-C($\overset{+1/2}{=}\overset{}{NH}_2$)-Gruppen aus der tabellierten Elektronegativität der NH_2-Gruppe, des Restes R und des trigonalen C-Atoms berechnet. Aus den Daten ist zu entnehmen, daß die Elektronegativität der Gruppe R-C(=O)- beziehungsweise R-C($\overset{+1/2}{=}\overset{}{NH}_2$)- von R=H zu R=Ph abnimmt. Damit steigt jedoch die mittlere σ-Besetzung am Stickstoffatom eher an, da durch Verschiebung der Elektronendichte in der N-C-Bindung in Richtung auf den Stickstoff die Besetzung des zum Kohlenstoff gerichteten sp^2-Orbitals des Stickstoffs (σ_{NC}) zunimmt. Eine dadurch hervorgerufene, elektrostatische Abstoßung der Elektronenpaare in den N-H-Bindungen als sekundärer Effekt ist sicher kleiner, d.h. σ_{NH} nimmt geringer ab als σ_{NC} zunimmt.

Abb.24 zeigt die Ergebnisse der Kristallstrukturuntersuchungen am Formamid, Acetamid und Benzamid soweit sie die -CNH_2 Gruppe betreffen (Lit.57, 58). Vergleicht man die Bindungswinkel innerhalb der Reihe, so fällt auf, daß der CNH-Winkel auf der Carbonylseite nahezu konstant ist und der HNH-Winkel zwischen den Richtungen der beiden Stickstoff-Wasserstoff-Bindungen vom Formamid über Acetamid zum Benzamid kontinuierlich abnimmt. Dies ist mit Sicherheit auf die unterschiedlichen Abstoßungskräfte zwischen dem Rest und dem auf der gleichen Seite der C-N-Bindung liegenden Wasserstoffatom zurückzuführen. Die van der Waals Kollision führt beim Benzamid sogar zu einer Verdrehung der Ebene des Phenylringes und der Amidgruppe um 25°. Ähnliche Verhältnisse dürften in den Amidiniumsalzen zu finden sein. Geht man davon aus, daß die Elektronenverteilung in Bindungen auch durch die gegenseitige räumliche Lage der Bindungen zueinander bestimmt ist, so müßte in der Reihe vom Formamid(inium) zum Benzamid(inium)

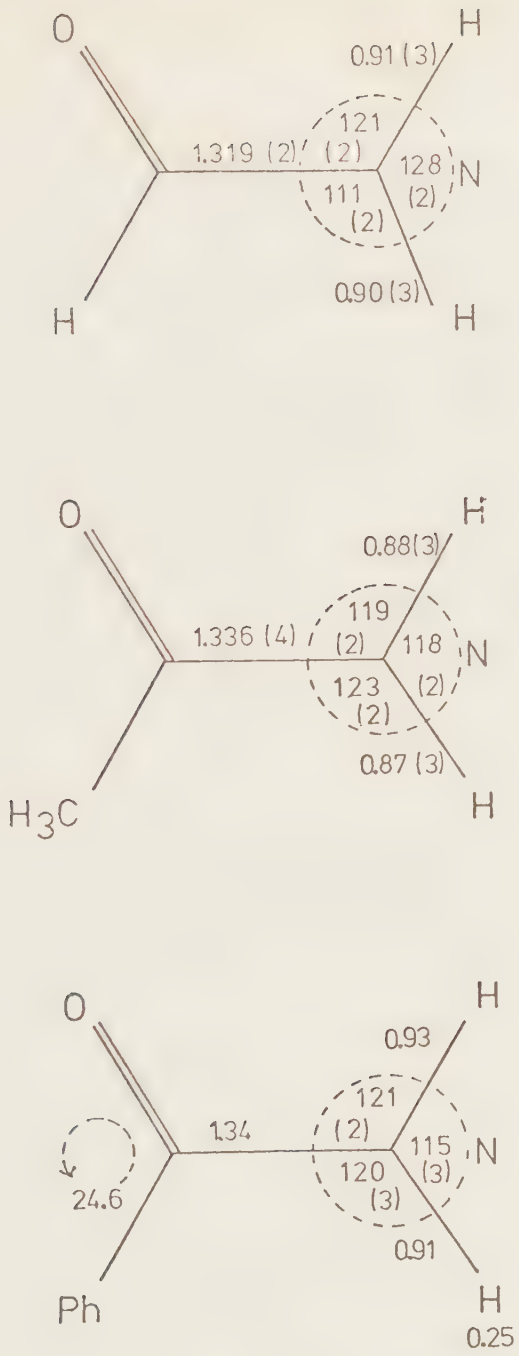


Abb. 24

Struktur von Amiden

σ_{NH} abnehmen, σ_{NC} jedoch zunehmen. Die Elektronen weichen im ersten Fall der zunehmenden Abstoßung zwischen den N-H-Bindungen durch Polarisierung dieser Bindungen in Richtung auf die H-Atome aus, während Umgekehrtes entsprechend für die Wechselwirkung zwischen N-H- und N-C-Bindung gilt.

Bei Vorliegen von π-σ Wechselwirkung nimmt die mittlere σ-Besetzung bei steigender π-Dichte in der Richtung von R=H zu R=Ph ab, da steigende π-Dichte die Elektronegativität des Stickstoffs herabsetzt und damit die Elektronendichte in den σ-Bindungen zu den Bindungspartnern des Stickstoffs hin verschoben wird.

Zusammenfassend läßt also die abnehmende Elektronegativität des Restmoleküls R-C(=X)- $\overline{\sigma}$ leicht ansteigen, die Geometrieveränderungen lassen $\overline{\sigma}$ im wesentlichen unberührt und die π-σ Wechselwirkung verringert den Wert für $\overline{\sigma}$. Inwieweit sich die gegenläufigen Effekte kompensieren, ist aufgrund dieser qualitativen Diskussion nicht vorhersagbar, doch kann man wohl insgesamt davon ausgehen, daß $\overline{\sigma}$, zumindest im Verhältnis zu den Veränderungen der leicht polarisierbaren π-Dichte π, in etwa konstant bleibt, d.h. die Variation der Größe π-$\overline{\sigma}$ wird im wesentlichen durch π beeinflußt.

IV UNTERSUCHUNGEN AN AMIDINIUMSALZEN TEIL II

1) Vorversuche zur Deutung des Asymmetrieparameters

Die Lage der Hauptachsen des Feldgradiententensors in der Molekülebene ist zunächst unbestimmt, so daß keine einfache Diskussion der gemessenen Asymmetrieparameter möglich ist. Das Experiment zeigt, daß mit steigendem α auch $\alpha\eta$ zunimmt, d.h. bei wachsender Elektronendichte im π-Orbital des Stickstoffs vergrößert sich auch der Wert für $q_{xx}-q_{yy}$. Aus der Diskussion des Verhaltens von $\bar{\sigma}$ im vorigen Kapitel resultiert, daß aufgrund der $\sigma-\pi$ Wechselwirkung, der systematischen Veränderungen der Molekülgeometrie und nicht zuletzt der direkten, induktiven Effekte im σ-Gerüst die Gleichung

$$-d\pi/|d\pi| = d\sigma_{NH}/|d\sigma_{NH}| \qquad (34)$$

gilt, wobei diese Gleichung nur für den Fall der $\sigma-\pi$ Wechselwirkung einen direkten, kausalen Zusammenhang beschreibt. Die Erfassung der beiden anderen Effekte durch dieselbe Gleichung ist lediglich darauf zurückzuführen, daß die Substituenten mit größerem +M-Effekt auch die größere Raumerfüllung und die kleinere σ-Elektronegativität aufweisen. Während $\bar{\sigma}=(\sigma_{NC}+2\sigma_{NH})/3$, zumindest im Vergleich zu π, bei steigender π-Dichte näherungsweise konstant bleiben dürfte, nimmt $\sigma_{NH}-\sigma_{NC}$ eindeutig ab. Dies folgt unmittelbar aus der Diskussion des Einflusses der Elektronegativität der Gruppe R-C(=X)- auf den Aminorest NH_2 als auch aus den Überlegungen, wie die sich systematisch verändernde Geometrie der Bindungen auf die Besetzungen σ_{NC} und σ_{NH} einwirkt.

Der Einfluß der π-σ Wechselwirkung auf σ_{NH}-σ_{NC} läßt sich durch die Elektronegativität des Carbonylkohlenstoffatoms (d.h. der Gruppe R-C(=X)-) ausdrücken. Das Ausmaß der Polarisation einer Bindung und damit die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des bindenden Elektronenpaars an einem Bindungspartner wird durch die Elektronegativitätsdifferenz der Bindungspartner bestimmt:

$$\sigma_{NH} = k(\chi_N - \chi_H) \qquad \sigma_{NC} = k(\chi_N - \chi_C) \tag{35}$$

Daraus folgt für die Besetzungszahlendifferenz (Lit.7)

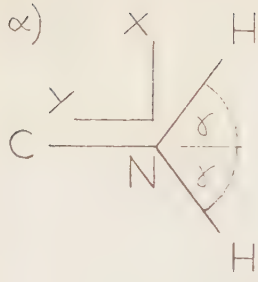
$$\sigma_{NH} - \sigma_{NC} = k(\chi_C - \chi_H) \tag{36}$$

Da die Elektronegativität des Kohlenstoffatoms bei steigender π-Dichte am Stickstoff abnimmt, die der Wasserstoffatome in erster Näherung konstant bleibt, gilt

$$d(\sigma_{NH} - \sigma_{NC}) < 0 \qquad \text{für} \quad d\pi > 0 \tag{37}$$

Um nun zu einer ersten Übersicht über die mögliche Lage der Hauptachsen des Feldgradiententensors in der Molekülebene zu kommen, sollen vier verschiedene Fälle mit vereinfachter Geometrie diskutiert werden (Abb.25). Eine der beiden Hauptachsen x bzw. y des Feldgradiententensors weise jeweils entlang der N-C- oder N-H-Bindung, die in einer auf die Orbitale des Stickstoffs beschränkten Spiegelebene senkrecht zur Molekülebene liege. Die beiden anderen Bindungen bilden einen Winkel γ mit dieser Spiegelebene. Da eine der beiden Hauptachsen x bzw. y des Feldgradiententensors in der durch die lokale Molekülgeometrie bedingten Spiegelebene liegt, müssen jeweils die Besetzungszahlen in den zwei Orbi-

α)



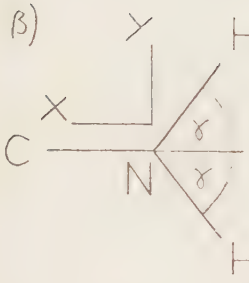
$\Phi_1 = \Psi_z \qquad \varepsilon = (3/2)(1 - \cot^2(\gamma))$ 81

$\Phi_2 = \cot(\gamma)\Psi_s + (1 - \cot^2(\gamma))^{1/2}\Psi_y$ σ_{NC}

$\Phi_{3,4} = ((1 - \cot^2(\gamma))^{1/2}\Psi_s - \cot(\gamma)\Psi_y \pm \Psi_x)/\sqrt{2}$ $\sigma_{NH_{1,2}}$

$(q_{xx} - q_{yy})/q_o = \varepsilon((\sigma_{NH_1} + \sigma_{NH_2})/2 - \sigma_{NC})$

β)



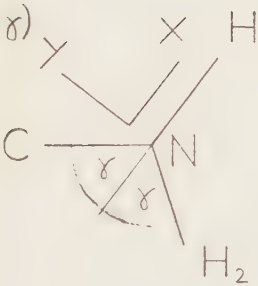
$\Phi_1 = \Psi_z$ π

$\Phi_2 = \cot(\gamma)\Psi_s + (1 - \cot^2(\gamma))^{1/2}\Psi_x$ σ_{NC}

$\Phi_{3,4} = ((1 - \cot^2(\gamma))^{1/2}\Psi_s - \cot(\gamma)\Psi_x \pm \Psi_y)/\sqrt{2}$ $\sigma_{NH_{1,2}}$

$(q_{xx} - q_{yy})/q_o = \varepsilon(\sigma_{NC} - (\sigma_{NH_1} + \sigma_{NH_2})/2)$

γ)



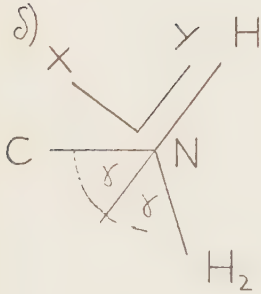
$\Phi_1 = \Psi_z$ π

$\Phi_2 = \cot(\gamma)\Psi_s + (1 - \cot^2(\gamma))^{1/2}\Psi_x$ σ_{NH_1}

$\Phi_{3,4} = ((1 - \cot^2(\gamma))^{1/2}\Psi_s - \cot(\gamma)\Psi_x \pm \Psi_y)/\sqrt{2}$ σ_{NC,NH_2}

$(q_{xx} - q_{yy})/q_o = \varepsilon(\sigma_{NH_1} - (\sigma_{NH_2} + \sigma_{NC})/2)$

δ)



$\Phi_1 = \Psi_z$ π

$\Phi_2 = \cot(\gamma)\Psi_s + (1 - \cot^2(\gamma))^{1/2}\Psi_y$ σ_{NH_1}

$\Phi_{3,4} = ((1 - \cot^2(\gamma)^{1/2}\Psi_s - \cot(\gamma)\Psi_y \pm \Psi_x)/\sqrt{2}$ σ_{NC,NH_2}

$(q_{xx} - q_{yy})/q_o = \varepsilon((\sigma_{NH_2} + \sigma_{NC})/2 - \sigma_{NH_1})$

Abb. 25

Lagen für die Hauptachsen in der Molekülebene

talen außerhalb der Spiegelebene miteinander identisch sein. Ihre unterschiedlichen Bezeichnungen wurden jedoch beibehalten, z.B. sind für den Fall α σ_{NH_1} und σ_{NH_2} gleich groß. Die Lage der Hauptachsen zur Spiegelebene soll bei unterschiedlicher π-Besetzung unverändert bleiben. Somit müssen sich die identischen Besetzungszahlen der zueinander symmetrischen Stickstofforbitale in gleichem Ausmaß ändern (gleiche Polarisierbarkeit).

Fall α: Bei steigender Elektronendichte im π-Orbital wird der Winkel γ kleiner (Strukturuntersuchungen, S.76):

$$d\gamma < 0 \qquad \text{für} \quad d\pi > 0 \tag{38}$$

γ kann allerdings nicht jeden beliebigen Wert annehmen und soll durch folgende Schranken eingegrenzt sein:

$$45^\circ < \gamma < 90^\circ \tag{39}$$

Daraus folgt mit Gl.38

$$d(1 - \cot^2\gamma) < 0 \qquad \text{für} \quad d\pi > 0 \tag{40}$$

und für den Term mit den Besetzungszahlen gilt unter Berücksichtigung von Gl.37

$$d((\sigma_{NH_1} + \sigma_{NH_2})/2 - \sigma_{NC}) < 0 \qquad \text{für} \quad d\pi > 0 \tag{41}$$

d.h.

$$d\alpha\eta < 0 \qquad \text{für} \quad d\pi > 0 \qquad y \parallel CN \tag{42}$$

Fall α kann also offensichtlich die experimentellen Ergebnisse für Amide und Amidiniumsalze nicht wiedergeben.

Fall β: Es hat sich anhand einer Reihe von NQR-Ergebnissen (Lit.4) gezeigt, daß

$$\sigma_{NH} > \sigma_{NC} \tag{43}$$

Ein typischer Wert für $\sigma_{NH}-\sigma_{NC}$ ist 0.1 Elektronen. Der Grund für Gl.43 ist in der höheren Elektronegativität des Kohlenstoffs im Vergleich zum Wasserstoff zu suchen. Der Winkelterm $(1-\cot^2\gamma)$ ist unter Berücksichtigung von Gl.39 immer positiv, so daß mit Gl.43 gilt:

$$(q_{xx} - q_{yy})/q_o < 0 \qquad x \parallel CN \tag{44}$$

Da η immer positiv ist und für Amidiniumsalze $\alpha>0$ gilt (Gl.25), ist jedoch

$$\alpha\eta = (q_{xx} - q_{yy})/q_o > 0 \tag{45}$$

Fall β kann also bei Amiden und Amidiniumsalzen nicht realisiert werden. Man sieht übrigens sofort, daß Fall α die Bedingung Gl.45 erfüllt.

Fall γ: Aufgrund der in der $N-H_1$-Bindungsrichtung verlaufenden Spiegelebene müssen σ_{NH_2} und σ_{NC} als höchst unwahrscheinlicher Grenzfall von Gl.43 identisch sein. Weiter unten wird auf die Künstlichkeit dieses Ansatzes noch eingegangen. Zunächst ist jedoch damit Gl.45 bei positivem Winkelterm $(1-\cot^2\gamma)$ erfüllt, wenn die x-Achse parallel zu der Bindung verläuft, die die größere Elektronenbesetzung am Stickstoff aufweist, d.h.

$$\sigma_{NH_1} > \sigma_{NH_2} \qquad x \parallel NH_1 \tag{46}$$

Für die Polarisation der σ-Bindungen bei steigender π-Dichte muß Gl.37 gelten. Aus Symmetriegründen wird

die N-C-Bindung gleich stark polarisiert wie die N-H_2-Bindung (Grenzfall von Gl.37)

$$d\sigma_{NH_1} - (d\sigma_{NH_2} + d\sigma_{NC}) < 0 \quad \text{für } d\pi > 0 \quad x \parallel NH_1 \qquad (47)$$

Der Winkel γ und damit $(1-\cot^2\gamma)$ vergrößert sich jedoch. Fall γ kann also, je nachdem ob der Winkelterm oder der Besetzungszahlenterm überwiegt, experimentelle Befunde für Verbindungsreihen mit ansteigenden als auch für solche mit abfallenden $\alpha\eta$-Werten beschreiben

$$d\alpha\eta \begin{matrix} > \\ \text{oder} \\ < \end{matrix} 0 \qquad \text{für } d\pi > 0 \quad x \parallel NH_1 \qquad (48)$$

Es ist allerdings im Vergleich zu Fall α aufgrund aller bisher angeführten Vorstellungen über die Verhältnisse im σ-Gerüst bei Amidiniumsalzen unbefriedigend, daß σ_{NC} mit σ_{NH_2} und die Polarisierbarkeit einer N-C- mit der einer N-H-Bindung identisch sein müssen. Offensichtlich darf keine Symmetrie zwischen N-C- und N-H_2-Bindung bestehen, d.h. die x-Hauptachse des Feldgradiententensors muß von der N-H_1-Bindung weggedreht sein.

Fall δ: Da σ_{NH_2} aus Symmetriegründen gleich groß ist wie σ_{NC}, entfällt Fall δ aus demselben Grund wie Fall β

$$\alpha\eta < 0 \qquad y \parallel NH_1 \qquad (49)$$

Wegen $d\alpha\eta > 0$ scheint demnach für die Amidiniumsalze Fall γ am ehesten zuzutreffen, wobei jedoch anzunehmen ist, daß die x-Achse des Feldgradiententensors nicht mit der N-H_1-Bindungsachse zusammenfällt. Auf jeden Fall muß die y-Achse des Feldgradiententensors deutlich von der C-N-Bindungsrichtung weggedreht sein, da sonst bei steigender π-Dichte am Stickstoffatom eine fallende Tendenz für $\alpha\eta$ zu verzeichnen wäre. Die-

ser Fall mit $d\pi>0$ und $d(\alpha\eta)<0$ (Fall α) dürfte etwa bei den parasubstituierten Anilinen (Lit.4)(Tabelle 5) verwirklicht sein. Für p-Bromanilin wurde die Lage der Hauptachsen des Feldgradiententensors experimentell an Einkristallen ermittelt (Lit.59). Obwohl die Bestimmung nicht sehr genau ist, muß man davon ausgehen, daß die y-Achse in der C-N-Bindungsrichtung liegt, wie Fall α richtig voraussagt. In dem den Amiden und Amidiniumsalzen ähnlichen Thioharnstoff bildet andererseits die y-Achse mit der C-N-Bindungsrichtung einen Winkel von 12° für das eine und 18° für das andere Molekül der Elementarzelle (Lit.54).

2) Erweitertes Modell

a) Lage der Hauptachsen in der Molekülebene

Im folgenden soll ein Modell diskutiert werden, das einen variablen Winkel θ zwischen der y-Achse des Feldgradiententensors und der C-N-Bindungsrichtung erlaubt entsprechend der Existenz dreier verschiedener Besetzungszahlen und Polarisierbarkeiten für die σ-Bindungen. Die Geometrie des Moleküls soll jedoch weiterhin durch eine Symmetrieebene gekennzeichnet sein, die senkrecht zur Molekülebene steht und die C-N-Bindungsachse enthält. Die beiden N-H-Bindungen bilden jeweils einen Winkel γ mit dieser Symmetrieebene. Weiterhin sollen die Gleichungen 34, 37, 38, 39 und 43 gelten:

$$d\pi/|d\pi| = -d\sigma_{NH}/|d\sigma_{NH}| \qquad (50)$$

$$d(\sigma_{NH} - \sigma_{NC}) < 0 \qquad \text{für} \quad d\pi > 0 \qquad (51)$$

Tabelle 5

Verbindung	α	$\alpha\eta$
p-Phenylendiamin	0.434	0.264
p-Chloranilin	0.457	0.243
p-Bromanilin	0.459	0.231

$$d\gamma < 0 \qquad \text{für} \quad d\pi > 0 \tag{52}$$

$$45^\circ < \gamma < 90^\circ \tag{53}$$

$$\sigma_{NH} - \sigma_{NC} > 0 \tag{54}$$

Außerdem gilt aufgrund der experimentellen Ergebnisse

$$\alpha\eta = C > 0 \tag{55}$$

$$dC = d(\alpha\eta) > 0 \qquad \text{für} \quad d\pi > 0 \tag{56}$$

Wie die Strukturuntersuchungen bei den Amiden zeigen, liegt zumindest dort keine auf die unmittelbare Umgebung des Stickstoffatoms beschränkte Symmetrieebene senkrecht zur Molekülebene und parallel zur C-N-Bindungsrichtung vor. Hebt man durch Einführung zweier verschiedener Winkel zwischen den N-H-Bindungen und der N-C-Bindung die Symmetrie des Modells auf, so resultieren bereits für die Hybridorbitale des Stickstoffs so komplizierte Formeln, daß damit sicherlich die durch eine Townes-Dailey-Analyse gegebenen Möglichkeiten überstrapaziert würden. Man darf im übrigen wohl annehmen, daß die aus der folgenden Diskussion des Modells gezogenen Schlüsse zumindest qualitativ auch die reale, unsymmetrische Situation charakterisieren. Andererseits folgt jedoch aus diesem symmetrischen Ansatz keine Symmetrie von Besetzungszahlen und Polarisierbarkeiten der beiden zu den Wasserstoffatomen gerichteten Atomorbitale des Stickstoffs wie in den vorher diskutierten Fällen α bis δ, da hier unter Symmetrie nur Winkelsymmetrie gemeint ist. Unterschiedliche Bindungslängen, die eine elektronische Asymmetrie der Bindungen bewirken können, werden ja innerhalb des

Modells nicht erfaßt. Im Gegensatz dazu war bei der Diskussion der Fälle α bis δ im vorigen Kapitel eine Hauptachse des Feldgradiententensors durch Definition in die Symmetrieebene des Moleküls gelegt worden, so daß geometrische Symmetrie auch kongruente, elektronische Symmetrie zur Folge hatte. Entscheidend hinsichtlich der Prämissen des Modells ist, daß der primäre Effekt der Verkleinerung des Winkels zwischen den N-H-Bindungen bei steigender π-Dichte am Stickstoffkern und der Abweichung der Hauptachsen des Feldgradiententensors von den Bindungsachsen des Moleküls nachgebildet werden kann und so qualitative Angaben über die jeweilige Lage der Hauptachsen des Feldgradiententensors und die Größe von $\alpha\eta$ möglich sind.

Dreht man einen auf ein beliebiges Koordinatensystem XYZ bezogenen Feldgradiententensor um einen Winkel Θ um die Z-Achse, so ergibt sich, wenn Z bereits eine Hauptachse ist, für die im Hauptachsensystem xyz (z=Z) des Feldgradiententensors verschwindenden Nichtdiagonalelemente:

$$q_{xy} = (1/2)A\sin(2\Theta) + B\cos(2\Theta) = 0 \qquad (57)$$

mit

$$A = q_{XX} - q_{YY} \qquad B = q_{XY} \qquad (58)$$

Für den experimentell im Hauptachsensystem gemessenen Wert von $\alpha\eta$ erhält man

$$\alpha\eta = (q_{xx} - q_{yy})/q_o = C = A\cos(2\Theta) - 2B\sin(2\Theta) \qquad (59)$$

Als Ausgangssystem XYZ soll das im Fall α festgelegte

System dienen. Man erhält dann

$$(q_{XX} - q_{YY})/q_o = (3/2)(1 - \cot^2(\gamma))((\sigma_{NH_1} + \sigma_{NH_2})/2 - \sigma_{NC}) \quad (60)$$

$$q_{XY}/q_o = (3/4)\cot(\gamma)(\sigma_{NH_2} - \sigma_{NH_1}) \quad (61)$$

Durch einfache Umformung folgt aus Gl.57 - 61

$$\sigma_{NH_1} - \sigma_{NH_2} = (2/3)\sin(2\theta)(1/\cot(\gamma))C \quad (62)$$

$$\sigma_{NH_1} - \sigma_{NC} = (\sin(2\theta) - \tan(2\gamma)\cos(2\theta))(1/3\cot(\gamma))C \quad (63)$$

$$\sigma_{NH_2} - \sigma_{NC} = -(\sin(2\theta) + \tan(2\gamma)\cos(2\theta))(1/3\cot(\gamma))C \quad (64)$$

Die Gleichungen 63 und 64 sind für C=1 und drei verschiedene Werte von γ in Abb.26 dargestellt. Das Diagramm ist symmetrisch zur Achse θ=0. In der linken Hälfte ist das Verhalten der Besetzungszahldifferenzen $\sigma_{NH}-\sigma_{NC}$ in Abhängigkeit von θ und γ für $\sigma_{NH_1}<\sigma_{NH_2}$ dargestellt, in der rechten Hälfte für $\sigma_{NH_1}>\sigma_{NH_2}$. Es genügt, nur die rechte Hälfte zu diskutieren, da man durch einfaches Vertauschen der Indizes 1 und 2 die entsprechenden Ergebnisse für die linke Hälfte erhält, d.h. im folgenden gilt

$$\sigma_{NH_1} > \sigma_{NH_2} \quad (65)$$

Die allgemeine Form der Kurven für unterschiedliche Werte γ bleibt gleich. Von der Kurve mit γ=60° ausgehend ergeben sich aus Abb.26 die Werte der Tabelle 6. In den vier in Tabelle 6 aufgeführten Positionen muß jeweils eine der Hauptachsen des Feldgradiententensors parallel zu einer Bindungsrichtung liegen, so daß die Besetzungen in den beiden übrigen Bindungen identisch

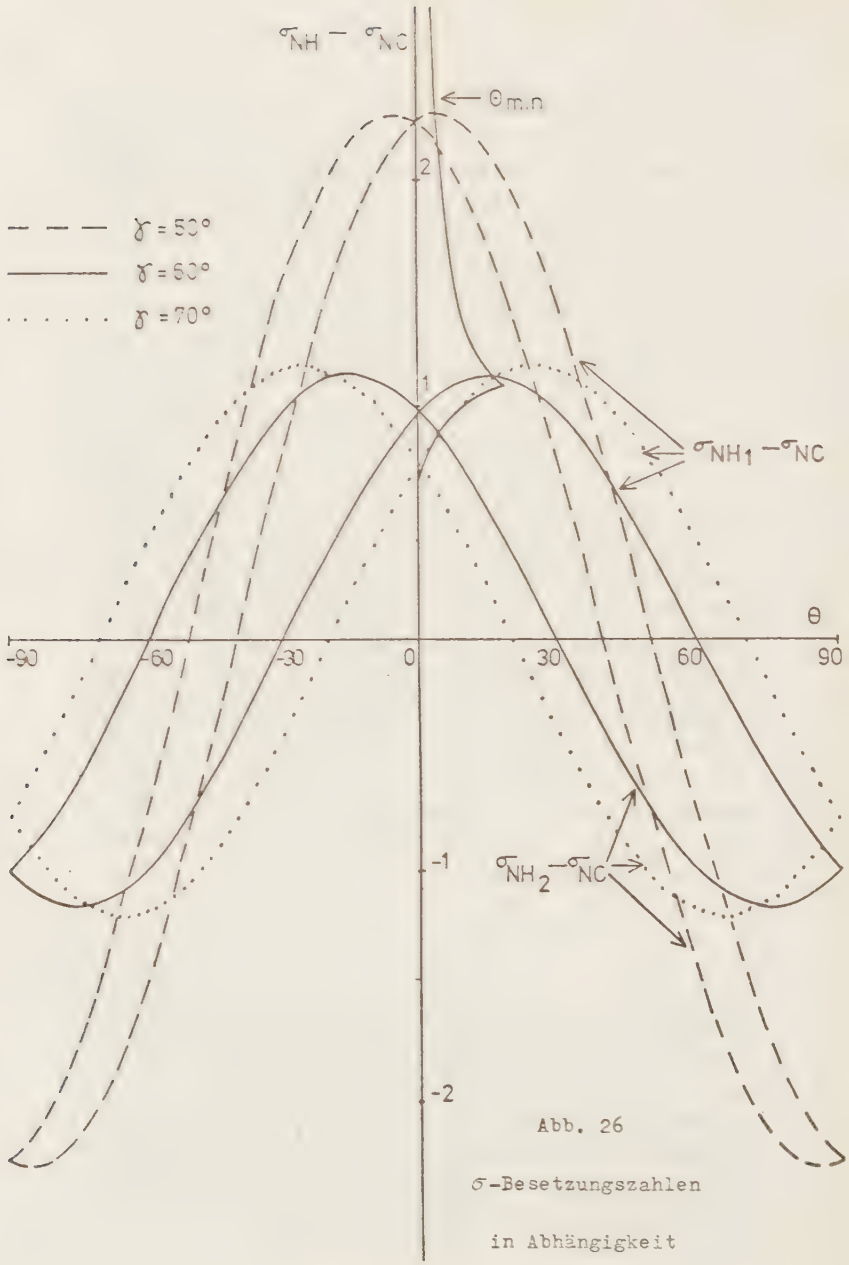


Abb. 26

σ-Besetzungszahlen

in Abhängigkeit

von Θ und γ

Tabelle 6

δ	σ ($\varphi = 60^\circ$)	
0°	$\sigma_{NH_1} - \sigma_{NC} = \sigma_{NH_2} - \sigma_{NC}$	d.h. $\sigma_{NH_1} = \sigma_{NH_2}$
30°	$\sigma_{NH_2} - \sigma_{NC} = 0$	d.h. $\sigma_{NH_2} = \sigma_{NC}$
60°	$\sigma_{NH_1} - \sigma_{NC} = 0$	d.h. $\sigma_{NH_1} = \sigma_{NC}$
90°	$\sigma_{NH_1} - \sigma_{NC} = \sigma_{NH_2} - \sigma_{NC}$	d.h. $\sigma_{NH_1} = \sigma_{NH_2}$

sind. Geht man die Positionen von Tabelle 6 durch, so ergibt sich sofort, daß die Drehung des Hauptachsensystems in Richtung auf die Bindung N-H_1, d.h. die stärker besetzte Bindung erfolgt.

Θ darf keine Werte annehmen, für die $\sigma_{NH}-\sigma_{NC}$ negativ ist, da sonst Gl.54 verletzt wird. Beide $\sigma_{NH}-\sigma_{NC}$-Kurven schneiden die Nullinie je einmal, $\sigma_{NH_2}-\sigma_{NC}$ von $\Theta=0$ ausgehend eher als $\sigma_{NH_1}-\sigma_{NC}$, da $\sigma_{NH_2}<\sigma_{NH_1}$ ist (Gl.65). Man erhält aus Gl.64

$$\tan(2\Theta_1) = -\tan(2\gamma) \qquad \text{für} \quad \sigma_{NH_2} - \sigma_{NC} = 0 \tag{66}$$

Somit gilt mit Gl.53 und Gl.54

$$0 < \Theta < \Theta_1 = 90^\circ - \gamma < 45^\circ \tag{67}$$

Die y-Achse des Feldgradiententensors darf also nur so weit von der C-N-Bindungsrichtung fortgedreht werden, bis die x-Achse die N-H_1-Bindungsrichtung erreicht.

Die totalen Differentiale für $\sigma_{NH_1}-\sigma_{NC}$ und $\sigma_{NH_2}-\sigma_{NC}$ ergeben sich aus Gl.63 und Gl.64 zu

$$d(\sigma_{NH_1} - \sigma_{NC}) = K_\Theta d\Theta + K_C dC + K_\gamma d\gamma \tag{68}$$

$$K_\Theta = 2(\cos(2\Theta) + \tan(2\gamma)\sin(2\Theta))C/3\cot(\gamma)$$

$$K_C = (\sin(2\Theta) - \tan(2\gamma)\cos(2\Theta))/3\cot(\gamma)$$

$$K_\gamma = -2C\cos(2\Theta)/3\cos^2(2\gamma)\cot(\gamma)$$

$$+ (\sin(2\Theta) - \tan(2\gamma)\cos(2\Theta))C/3\cos^2(\gamma)$$

$$d(\sigma_{NH_2} - \sigma_{NC}) = L_\Theta d\Theta + L_C dC + L_\gamma d\gamma \tag{69}$$

$$L_\Theta = 2(-\cos(2\Theta) + \tan(2\gamma)\sin(2\Theta))C/3\cot(\gamma)$$

$$L_C = -(\sin(2\Theta) + \tan(2\gamma)\cos(2\Theta))/3\cot(\gamma)$$

$$L_\gamma = -2C\cos(2\Theta)/3\cos^2(2\gamma)\cot(\gamma)$$

$$- (\sin(2\Theta) + \tan(2\gamma)\cos(2\Theta))C/3\cos^2(\gamma)$$

Beide $d(\sigma_{NH} - \sigma_{NC})$ müssen für $d\varkappa>0$ negativ sein (Gl.51). Dies ist nur unter bestimmten Bedingungen für Θ möglich.

Aus den bisher festgestellten Wertebereichen für γ (Gl.53) und Θ (Gl.67) und aus Gl.55 ($C>0$) folgt

$$L_\Theta,\ L_\gamma < 0 < L_C,\ K_C \tag{70}$$

Wegen $dC>0$ (Gl.56), $d\gamma<0$ (Gl.52) und $d(\sigma_{NH_2} - \sigma_{NC})<0$ (Gl.51) folgt mit Gl.70 aus Gl.69

$$d\Theta > 0 \qquad \text{für} \quad d\varkappa > 0 \tag{71}$$

Ähnlich folgt aus Gl.68 mit Gl.71

$$K_\Theta < 0 \qquad \text{für} \quad K_\gamma < 0 \tag{72}$$

und damit

$$\cot(2\Theta) < -\tan(2\gamma) \tag{73}$$

oder

$$\Theta > \gamma - 45^\circ \qquad \text{für} \quad K_\gamma < 0 \tag{74}$$

Ist $K_\gamma>0$, dann kann Gl.51 wegen $d\gamma<0$ bereits erfüllt

sein und das Vorzeichen von K_Θ ist unbestimmt. Für $K_\gamma<0$ erhält man

$$\tan(2\theta) < \tan(2\gamma)(1 + 1/\cos(2\gamma)) \quad \text{für} \quad K_\gamma < 0 \qquad (75)$$

Durch Einsetzen von Gl.66 wird daraus

$$\tan(2\theta) < \tan(2\theta_1)(-1 - 1/\cos(2\gamma)) \quad \text{für} \quad K_\gamma < 0 \qquad (76)$$

Für den Klammerausdruck gilt

$$-(1 + 1/\cos(2\gamma)) > 1 \quad \text{für} \quad \gamma < 60^\circ \qquad (77)$$

Gl.76 gibt für $\gamma<60^\circ$ eine höhere, obere Schranke für Θ an als Gl.66, so daß für $\gamma<60^\circ$ die Schranke Gl.66 gültig ist. Dagegen gilt

$$\tan(2\theta) < \tan(2\gamma)(1 + 1/\cos(2\gamma)) \leq -\tan(2\gamma) \quad \text{für } \gamma \geq 60^\circ \qquad (78)$$

Beide Fälle weisen wegen $K_\gamma<0$ die durch Gl.74 gegebene untere Schranke für Θ auf. Es bleibt noch das Verhalten von Θ für $K_\gamma>0$ zu klären.

$$\tan(2\theta) > \tan(2\theta_1)(-1 - 1/\cos(2\gamma)) \quad \text{für} \quad K_\gamma > 0 \qquad (79)$$

Diese Ungleichung ist wegen Gl.67 nur für $\gamma>60^\circ$ zu erfüllen, so daß gilt

$$\tan(2\gamma)(1 + 1/\cos(2\gamma)) < \tan(2\theta) \quad \text{für} \quad \gamma > 60^\circ \qquad (80)$$

Abb.27 gibt das aus der bisherigen Diskussion folgende, dick umrandete Gebiet zulässiger Werte für Θ in Abhängigkeit von γ anschaulich an. Man sieht zunächst,

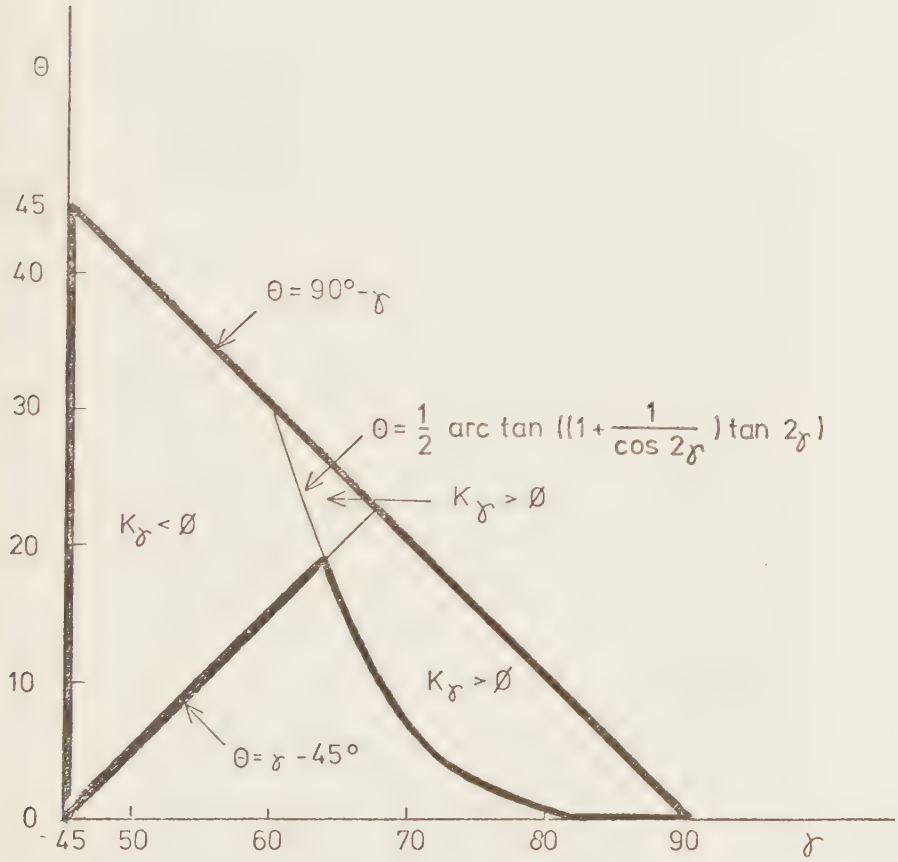


Abb. 27

Obere und untere Schranken für die

Abweichung der y-Achse des Feldgradiententensors

von der C-N-Bindungsrichtung

daß für alle physikalisch vernünftigen Werte von γ (d.h. genügend weit von 45° und 90° entfernt) die y-Achse des Feldgradiententensors deutlich von der C-N-Bindungsrichtung weggedreht ist, die x-Achse jedoch praktisch mit der $N\text{-}H_1$-Bindungsrichtung zusammenfallen kann. Die x-Achse befindet sich allerdings nie in dem Segment, das von den N-H-Bindungen eingeschlossen wird. Für den Spezialfall $\gamma=60^\circ$ ist der erlaubte Winkelbereich für Θ in Abb.28 eingezeichnet. Allgemein darf Θ unterhalb des Schnittpunktes der Kurven $\Theta=\gamma-45^\circ$ und $\Theta=(1/2)\arctan(\tan(2\gamma)(1+1/\cos(2\gamma))$ in Abb.27, der sich zu

$$\tan^2(2\gamma) = (1+\sqrt{5})/2 \qquad \gamma \approx 64^\circ \qquad (81)$$

ergibt, nur Werte zwischen dem Nullpunkt der $\sigma_{NH_2}-\sigma_{NC}$-Kurve und dem Kurvenmaximum der $\sigma_{NH_1}-\sigma_{NC}$-Kurve annehmen. Oberhalb dieses Schnittpunktes liegt Θ zwischen dem Nullpunkt der $\sigma_{NH_2}-\sigma_{NC}$-Kurve und dem Schnittpunkt zweier $\sigma_{NH_1}-\sigma_{NC}$-Kurven differentiell unterschiedlicher γ-Werte. Die erlaubten Werte für Θ bei verschiedenen Winkeln γ sind auch aus Abb.26 abzulesen. Der maximale Wert für Θ ist jeweils der Schnittpunkt der $\sigma_{NH_2}-\sigma_{NC}$-Kurven mit der Abszisse. Der minimale Wert ergibt sich aus dem Schnittpunkt der $\sigma_{NH_1}-\sigma_{NC}$-Kurven mit der mit Θ_{min} bezeichneten Kurve.

Die obere Schranke für Θ ist durch die Nullstelle der Funktion $\sigma_{NH_2}-\sigma_{NC}$ bestimmt (Abb.26, S.90). Wenn Θ diesen Maximalwert einnimmt, fallen x-Achse des Feldgradiententensors und $N\text{-}H_1$-Bindungsrichtung zusammen. σ_{NC} ist jedoch aufgrund der höheren Elektronegativität des Kohlenstoffs im Vergleich zum Wasserstoff immer kleiner als σ_{NH} (Gl.54, S.87), insbesondere unter Be-

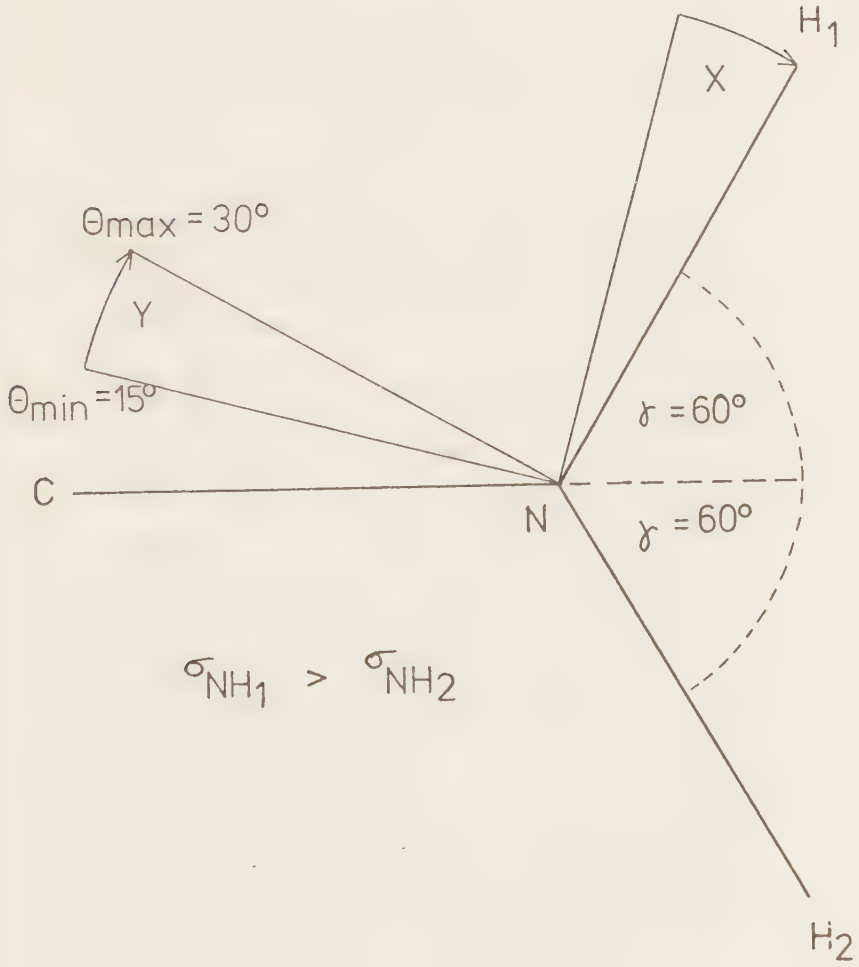


Abb. 28

Lage der Hauptachsen des Feldgradiententensors

in der Molekülebene

rücksichtigung des stark elektronegativen Kohlenstoffsubstituenten $=\overset{+1/2}{N}H_2$ in Amidiniumsalzen bzw. =O in Amiden. Man sollte also eher erwarten, daß θ näher bei seinem Minimalwert mit $\sigma_{NH_2}>\sigma_{NC}$ als bei seinem Maximalwert mit $\sigma_{NH_2}=\sigma_{NC}$ liegt, z.B. ist für $\gamma=60^\circ$ ein Winkel θ von 15° zu erwarten (Abb.28). Im Thioharnstoff, der eine planare C-NH_2-Gruppierung mit einem Winkel γ von 60° (Lit. 60) aufweist, wurde anhand von bereits oben zitierten Einkristalluntersuchungen die Lage der Hauptachsen in der Molekülebene bestimmt (Lit.54). Die y-Achse des Feldgradiententensors bildet in den zwei Molekülen der Elementarzelle einen Winkel von 12° bzw. 18° mit der C-N-Bindungsrichtung (theoretischer Wert $\theta=15^\circ$). Die unterschiedlichen θ-Werte für die beiden Moleküle sind nicht auf verschiedene γ-Werte, sondern auf andere, unterschiedliche Strukturparameter zurückzuführen, die in das hier beschriebene Modell nicht eingehen.

Bei wachsender π-Dichte am Stickstoff in den Amidiniumsalzen und Amiden wird die x-Achse des Feldgradiententensors in Richtung auf die N-H_1-Bindung gedreht (Gl.71, $d\theta>0$). Andererseits wird jedoch auch γ kleiner, d.h. die N-H_1-Bindungsrichtung von der ursprünglichen x-Achse des Feldgradiententensors weggedreht, so daß sich die Frage stellt, wie das Größenverhältnis beider Drehungen ist. Wenn etwa $d\theta$ immer größer als $|d\gamma|$ ist, so nähert sich die x-Achse des Feldgradiententensors bei steigender π-Dichte ständig mehr und mehr der N-H_1-Bindungsrichtung, während im anderen Falle ($|d\theta/d\gamma|<1$) der Winkel zwischen x-Achse des Feldgradiententensors und N-H_1-Bindungsrichtung ständig größer würde. Aus Gl.69 folgt wegen $d(\sigma_{NH_2}-\sigma_{NC})<0$ (Gl.51), $L_C dC>0$ (Gl.70, 56), $L_\gamma d\gamma>0$ (Gl.70, 52) und wegen $L_\theta d\theta<0$ (Gl.70, 71)

$$|L_\theta d\theta| > |L_\gamma d\gamma| \qquad (82)$$

Da die Vorzeichen aller Größen in Gl.82 bekannt sind, läßt sich Gl.82 zu einer Gleichung für das gesuchte Verhältnis $|d\theta/d\gamma|$ umschreiben

$$|d\theta/d\gamma| > L_\gamma/L_\theta \qquad (83)$$

Man findet durch Einsetzen der Ausdrücke für L_γ und L_θ unter Beachtung der Grenzen für θ ($0^\circ<\theta<90^\circ-\gamma$) und γ ($45^\circ<\gamma<90^\circ$)

$$1/\cos(2\gamma) < 0 \quad \text{wenn} \quad L_\gamma/L_\theta > 1 \qquad (84)$$

Gl.84 ist für alle Werte γ zwischen 45° und 90° erfüllt. Demnach gilt

$$|d\theta/d\gamma| > 1 \quad \text{für} \quad d\pi > 0 \qquad (85)$$

b) $(q_{xx}-q_{yy})$-Verhältnisse

Der Winkel γ zwischen den N-H-Bindungsrichtungen und die Besetzungszahldifferenzen der Stickstofforbitale $\sigma_{NH}-\sigma_{NC}$ nehmen in den Amidiniumsalzen und Amiden bei steigender π-Dichte am Stickstoffatom ab (Gl.51, 52)

$$(\sigma_{NH} - \sigma_{NC})_{\gamma_1} > (\sigma_{NH} - \sigma_{NC})_{\gamma_2} \qquad \gamma_1 > \gamma_2 \qquad (86)$$

Die Besetzungszahldifferenzen lassen sich als Produkt einer Funktion von γ und Θ und dem experimentell bestimmbaren C ($=\alpha\eta=(q_{xx}-q_{yy})/q_o$) schreiben (Gl.63, 64)

$$(\sigma_{NH_n} - \sigma_{NC})_i = F_n(\theta_i, \gamma_i)\, C_i \qquad (87)$$

Aus Gl.86 und 87 folgt mit i=1 bzw. i=2

$$C_2/C_1 < F_n(\theta_1, \gamma_1)/F_n(\theta_2, \gamma_2) \qquad \gamma_1 > \gamma_2 \qquad (88)$$

Die Winkel Θ können nur aus NQR-Einkristalluntersuchungen ermittelt werden. Jedoch gilt, wenn $F^{extr}(\gamma)$ das Extremum von $F(\Theta, \gamma)$ hinsichtlich Θ bezeichnet:

$$C_2/C_1 < F_n(\theta_1, \gamma_1)/F_n(\theta_2, \gamma_2) < F_n^{max}(\gamma_1)/F_n^{min}(\gamma_2) \qquad (89)$$

Die experimentell zugänglichen C-Verhältnisse innerhalb einer Reihe mit steigender π-Dichte am Stickstoffatom müssen also kleiner als die bei bekanntem γ theoretisch ableitbaren, maximalen Verhältnisse der Funktionen $F(\Theta, \gamma)$ sein. Die Funktionen $F(\Theta, \gamma)=\sigma_{NH}-\sigma_{NC}$ für C=1 sind in Abb.26 S.90 dargestellt.

Die Maxima der $F_1(\Theta, \gamma)$-Kurven bei konstantem γ und C sind nach Gl.68 durch $K_\theta=0$ gegeben, woraus folgt:

$$\cot(2\theta) = -\tan(2\gamma) \qquad \text{für } F_1^{max}(\gamma) \qquad (90)$$

Bis $\gamma=67.5^\circ$ sind diese Maxima erlaubte Punkte für θ. Durch Einsetzen von Gl.90 in Gl.63 erhält man

$$F_1^{max}(\gamma) = (1/3)(\tan(\gamma)/\cos(2\gamma)) \qquad (91)$$

Wegen Gl.71 ($d\Theta>0$) kann das erlaubte Minimum der

$F_1(\Theta, \gamma)$-Kurven bei konstantem γ (Abb.26 S.90) nur am oberen Rand des von γ abhängigen Geltungsbereiches von Θ liegen, für den Gl.66 gilt. Einsetzen in Gl.63 ergibt

$$F_1^{min}(\gamma) = (4/3)\sin^2(\gamma) \qquad (92)$$

Aus Gl.64 und 66 folgt für $F_2^{min}(\gamma)$

$$F_2^{min}(\gamma) = 0 \qquad \text{für alle } \gamma \qquad (93)$$

womit das $F_2^{max}(\gamma_1)/F_2^{min}(\gamma_2)$-Verhältnis stets den Wert ∞ annimmt ($F_2^{max}(\gamma)$ ist ungleich 0). Das experimentelle C-Verhältnis (Gl.89) wird damit durch die F_1-Funktionen bestimmt:

$$C_2/C_1 < \left|\tan(\gamma_1)/(2\cos(2\gamma_1)\tan(\gamma_2)\sin(2\gamma_2))\right| \qquad (94)$$

$$\gamma_1 > \gamma_2 \qquad \gamma_1 < 67.5^\circ$$

mit

$$1.03 < F_1^{max}(\gamma_1)/F_1^{min}(\gamma_2) < \infty \qquad (95)$$

Bei den Amidiniumsalzen liegen nicht genügend Strukturuntersuchungen vor, um Gl.94 überprüfen zu können. Beim Übergang vom Formamid zum Acetamid verkleinert sich der Winkel γ von 64° auf 59° und man erhält damit für das maximale Verhältnis der F_1-Funktionen (Gl.94) den Wert 1.13. Das experimentelle C-Verhältnis (Lit.22) beträgt 1.19 ± 0.01, ist also im Gegensatz zu Gl.94 größer als das Verhältnis der F_1-Funktionen. Bei einer Winkelverkleinerung von 1° für γ_2 (entsprechend dem Fehler der ex-

perimentellen Strukturbestimmung für Acetamid) steigt das Verhältnis der F_1-Funktionen um 0.03 an. In Anbetracht der Grobheit des Modells und der Variationsbreite (Gl.95) für das F_1-Verhältnis dürfte das Ergebnis jedoch einigermaßen zufriedenstellend sein.

Es bleibt noch nachzutragen, daß Gl.91 nur für $\gamma < 67.5^\circ$ gilt. Für größere γ liegt der Θ-Wert für das Maximum der $F_1(\Theta, \gamma)$-Kurven bei konstantem γ außerhalb des erlaubten Bereiches für Θ, da $F_2(\Theta, \gamma)$ dort negativ ist. $F_1^{max}(\gamma)$ ist für $\gamma > 67.5^\circ$ an der Stelle $F_2(\Theta, \gamma) = 0$ zu finden, so daß für $F_1^{max}(\gamma)$ die rechte Seite von Gl. 92 gilt. Man erhält damit aus Gl.89

$$C_2/C_1 < \sin^2(\gamma_1)/\sin^2(\gamma_2) \qquad (96)$$

$$\gamma_1 > \gamma_2 \qquad \gamma_1 > 67.5^\circ$$

Bei zwei homologen Verbindungen mit $\gamma_1 = 70^\circ$ und $\gamma_2 = 50^\circ$ müßte das experimentell gemessene C-Verhältnis unterhalb 1.50 liegen.

c) Bindungspolarisierbarkeiten

In den Gleichungen 68 und 69 wurden die totalen Differentiale für die Funktionen $\sigma_{NH_1} - \sigma_{NC}$ und $\sigma_{NH_2} - \sigma_{NC}$ gebildet. Ein entsprechender Ausdruck läßt sich für $\sigma_{NH_1} - \sigma_{NH_2}$ angeben:

$$d(\sigma_{NH_1} - \sigma_{NH_2}) = M_\Theta d\Theta + M_C dC + M_\gamma d\gamma \qquad (97)$$

$$M_\Theta = (4/3)C\cos(2\Theta)/\cot(\gamma)$$

$$M_C = (2/3)\sin(2\Theta)/\cot(\gamma)$$

$$M_\gamma = -(2/3)C\sin(2\Theta)/\sin^2(\gamma)$$

Da alle drei Ausdrücke $M_v d_v$ für $d\pi>0$ positiv sind, nimmt die Elektronenbesetzung des Stickstofforbitals der N-H_2-Bindung (σ_{NH_2}) stärker ab als die des Stickstofforbitals der N-H_1-Bindung (σ_{NH_1}):

$$d(\sigma_{NH_1} - \sigma_{NH_2}) > 0 \qquad \text{für} \quad d\pi > 0 \qquad (98)$$

Die Elektronendichte in der N-H_2-Bindung wird also in stärkerem Ausmaß zum Wasserstoffatom hin polarisiert als die Elektronendichte in der N-H_1-Bindung. Man kann sich etwa vorstellen, daß die N-H_1-Bindung eine stärkere Wasserstoffbrückenbindung betätigt als die N-H_2-Bindung. Durch die größere Nähe des partiell negativ geladenen Wasserstoffbrückenbindungspartners (z.B. der Acetat-Anionen in Amidiniumacetaten) steigt zum einen die Besetzung des am Stickstoff zentrierten N-H_1-Orbitals durch Polarisation der N-H_1-Bindung an ($\sigma_{NH_1}>\sigma_{NH_2}$, Gl.65), zum anderen läßt sich diese Bindung aus demselben Grund auch schlechter in Richtung auf das Wasserstoffatom rückpolarisieren (Gl.98).

Wenn die Polarisierbarkeit der beiden N-H-Bindungen gleich ist, erhält man durch Gleichsetzen der Ausdrücke für $d(\sigma_{NH_1}-\sigma_{NC})$ und $d(\sigma_{NH_2}-\sigma_{NC})$ eine Gleichung der Form

$$N_\Theta d\Theta + N_C dC + N_\gamma d\gamma = -N_\Theta d\Theta - N_C dC - N_\gamma d\gamma \qquad (99)$$

$$N_\Theta = 2C\cos(2\Theta) \qquad N_C = \sin(2\Theta) \qquad N_\gamma = 2\sin(2\Theta)/\sin(2\gamma)$$

Diese Gleichung ist nur dann erfüllt, wenn alle $N_v d_v$ verschwinden. Daraus folgt nacheinander

$$\Theta = 0 \qquad \text{wegen} \quad dC \neq 0 \tag{100}$$

$$d\Theta = 0 \qquad \text{wegen} \quad C \neq 0 \tag{101}$$

Die letzten beiden Gleichungen zusammengenommen bedeuten aber nichts anderes als

$$\sigma_{NH_1} = \sigma_{NH_2} \tag{102}$$

Bei gleicher Polarisierbarkeit der N-H-Bindungen ist und bleibt also die y-Achse des Feldgradiententensors parallel zur C-N-Bindung, unabhängig von der π-Dichte am Stickstoffkern. Dieser Fall dürfte für die schon oben (S.85) erwähnten para-substituierten Aniline typisch sein.

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wird der Aufbau eines Doppelresonanz-Spektrometers beschrieben, bei dem der Nachweis von Kernquadrupolresonanzen in chemischen Verbindungen über die Wechselwirkung der Quadrupolkerne mit benachbarten Protonen erfolgt. Eine Anregung der Quadrupolkerne macht sich bei diesem Experiment durch ein reduziertes Kernresonanzsignal der Protonen bemerkbar. Das Kernresonanzsignal der Protonen wird in einem Feld von 9.4 kG beobachtet, die Anregung der Quadrupolkerne erfolgt in einem feldfreien Raum. Der Kontakt zwischen Protonen- und Quadrupolsystem findet beim Transport der Probe zwischen Hochfeld und Nullfeld durch mehrfache Niveaukreuzung aufgrund der feldabhängigen Aufspaltung der Protonenniveaus statt.

Die gesamte mechanische Konstruktion des Spektrometers mit Ausnahme der käuflich erworbenen Preßluftapparatur zum Probentransport zwischen den zwei Feldern wurde im Eigenbau hergestellt. Da das Doppelresonanzexperiment meist nur bei tiefen Temperaturen durchführbar ist, wurde ein großer Kryostat mit Zusatzeinrichtungen (Temperaturmessung, Nachfüllvorrichtung etc.) gebaut, der die Kühlung der Probe bis 77° K herab in ihren zwei Positionen im Hochfeld und Nullfeld und auf dem gesamten Transportweg dazwischen erlaubt. Neben einem kleineren Teil der Hochfrequenzapparaturen wurde ein umfangreiches Digitalinterface erstellt, das die automatische Steuerung und die Meßwertverarbeitung des Spektrometers mit einem programmierbaren Tischrechner ermöglicht. Es können Quadrupolresonanzen im Frequenzbereich 0.1 - 5 MHz beobachtet werden.

Das Spektrometer wurde zur Aufnahme der ^{14}N-Kernquadrupolspektren in Amidiniumsalzen ($R\text{-}C(NH_2)_2^+A^-$) mit systematisch variierten Resten im Kation (R=H, CH_3, Ph) und zwei verschiedenen Anionen (A^-=Cl^-, $CH_3CO_2^-$) eingesetzt. Zusätzlich wurden die beiden Verbindungen Succinamidiniumchlorid und Succinimidiniumchlorid untersucht.

Die in diesen Verbindungen erhaltenen Meßergebnisse für die longitudinalen Hochfeld- und die effektiven Nullfeldrelaxationszeiten der Protonen wurden anhand der bekannten Vorstellungen interpretiert. In einigen Verbindungen wurde die longitudinale Spin-Gitter-Relaxationszeit der Quadrupolkerne erhalten.

Wegen der aus Röntgenstrukturuntersuchungen ersichtlichen Planarität der CNH_2-Gruppe in den Amidiniumsalzen muß eine Hauptachse des Feldgradiententensors senkrecht zur Ebene dieser Gruppe stehen. Aus einer ungefähren Kenntnis der Elektronenverteilung in der Umgebung des Stickstoffatoms der Amidiniumsalze unter Heranziehung bereits bekannter NQR-Ergebnisse für ähnlich aufgebaute Verbindungen folgt, daß die senkrecht zur CNH_2-Gruppe stehende Achse des Feldgradiententensors mit der z-Achse zu identifizieren ist und daß die maximale Hauptkomponente des Feldgradiententensors (q_{zz}) einen negativen Wert besitzt.

Aus den Quadrupolspektren konnte damit der relative, mesomere Effekt der Gruppen $R\text{-}C(NH_2)$- mit R=H, CH_3 und Ph zu 0, 7 und 10 bestimmt werden. Anionen mit stärkerer Wasserstoffbrückenbindung zur Aminogruppe erniedrigen über einen σ-π-Polarisationsmechanismus die π-Dichte und damit die Quadrupolkopplung des Stickstoffs. Die in den NQR-Spektren auftretenden Doppellinien zeigen, daß die für die Amidiniumsalze typische Mesomerie im

Kation im allgemeinen geringfügig gestört ist, wahrscheinlich durch unsymmetrische Wasserstoffbrückenbindungen.

Die Interpretation des Asymmetrieparameters und damit der physikalischen Verhältnisse in der Ebene der CNH_2-Gruppe mit bei unterschiedlichen Resten am Kohlenstoffatom (H, CH_3, Ph) steigender π-Dichte am Stickstoffatom konnte anhand eines Modells durchgeführt werden. Aus dem Experiment wurde dabei übernommen, daß das Produkt aus maximaler Hauptkomponente des Feldgradiententensors und Asymmetrieparameter $((q_{xx}-q_{yy})/q_o)$ und seine Veränderung bei steigender π-Dichte am Stickstoffatom stets positiv ist.

Das Modell gibt für den Winkel Θ zwischen der y-Achse des Feldgradiententensors und der N-C-Bindungsrichtung untere und obere Schranken in Abhängigkeit vom Winkel 2γ zwischen den N-H-Bindungen an (Abb.28 S.97: $\Theta_{min}=15^\circ$, $\Theta_{max}=30^\circ$ für $\gamma=60^\circ$). Aufgrund der unterschiedlichen Besetzung der Stickstoffatomorbitale einer N-H- und einer N-C-Bindung muß der Winkel Θ näher bei seiner unteren als bei seiner oberen Schranke liegen, da bei der oberen Schranke die Besetzung der Stickstofforbitale in N-H- und N-C-Bindung gleich ist. Die durch das Modell vorausgesagte, untere Schranke für Θ stimmt gut mit dem Ergebnis der NQR-Einkristalluntersuchungen am Thioharnstoff überein.

Die y-Achse des Feldgradiententensors ist stets von der C-N-Bindung in Richtung auf die N-H-Bindung weggedreht, deren Stickstofforbital eine höhere Besetzung aufweist als das entsprechende Stickstofforbital in der anderen N-H-Bindung. Der Winkel zwischen der x-Achse des Feldgradiententensors und der N-H-Bindung mit dem stärker besetzten Stickstofforbital nimmt bei Erhöhung der

π-Dichte am Stickstoff ständig ab.

Bei Kenntnis der Winkel zwischen den N-H-Bindungen lassen sich obere Schranken für die $q_{xx}-q_{yy}$-Verhältnisse zweier Verbindungen mit verschiedenen Resten R ($R-C(NH_2)_2^+CH_3CO_2^-$, $R-C(NH_2)_2^+Cl^-$, $R-C(O)NH_2$ etc.) angeben. Zur Überprüfung der Voraussagen des Modells liegen bei den Amidiniumsalzen nicht genügend Strukturuntersuchungen vor, für die Verbindungen Formamid und Acetamid jedoch stimmen die experimentellen $q_{xx}-q_{yy}$-Verhältnisse mit dieser theoretischen Schranke näherungsweise überein.

Die N-H-Bindung, in der die Elektronendichte stärker am Stickstoff konzentriert ist als in der anderen N-H-Bindung, wird durch Variation des Restes R weniger leicht zum Wasserstoff hin polarisiert als die andere N-H-Bindung. Sowohl die größere Besetzung des Stickstofforbitals als auch die geringere Polarisierbarkeit in Richtung auf das Wasserstoffatom in einer der beiden N-H-Bindungen lassen sich durch eine vom Wasserstoffatom dieser Bindung betätigte, stärkere Wasserstoffbrückenbindung zum Anion erklären.

ANHANG A

Quantitative Beschreibung des Doppelresonanzexperimentes

Die folgende, quantitative Beschreibung des Doppelresonanzexperimentes lehnt sich eng an einen Artikel von Edmonds (Lit.22) an.

In der Hochtemperaturnäherung läßt sich die Besetzung der beiden Niveaus im Protonensystem als $P(1-p)$(oberes Niveau) und $P(1+p)$(unteres Niveau) schreiben. Entsprechend lauten die Besetzungen für zwei herausgegriffene Niveaus X und Y des 3-Niveau-Systems der Quadrupolkopplung $Q(1+x)$ und $Q(1+y)$, wobei X das höhere der beiden Niveaus sein soll.

Beim level crossing stellt sich in beiden Systemen gleiche Spintemperatur ein:

$$P(1 - p_1)/P(1 + p_1) = Q(1 + x_1)/Q(1 + y_1) \qquad (A1)$$

Der Index 0 bezeichne die Besetzungen vor, der Index 1 die Besetzungen nach dem level crossing. Beim level crossing Prozeß bleibt die gesamte Magnetisierungsenergie erhalten:

$$Q(1 + x_0) + P(1 - p_0) = Q(1 + x_1) + P(1 - p_1) \qquad (A2)$$

Außerdem ändert sich nicht die Anzahl der Teilchen:

$$P(1 + p_0) + P(1 - p_0) = P(1 + p_1) + P(1 - p_1) \qquad (A3)$$

$$Q(1 + x_0) + Q(1 + y_0) = Q(1 + x_1) + Q(1 + y_1) \qquad (A4)$$

Aus den Gleichungen A1 bis A4 folgt bei Vernachlässigung aller Terme, in denen Produkte von zwei der sehr

kleinen Größen p, x, y auftreten:

$$p_1 = Wp_0 + ((1 - W)/2)(y_0 - x_0) \tag{A5}$$

$$x_1 = x_0 - (W/2)(2p_0 + x_0 - y_0) \tag{A6}$$

$$y_1 = y_0 + (W/2)(2p_0 + x_0 - y_0) \tag{A7}$$

mit

$$W = P/(P + Q) \tag{A8}$$

Während der Entfernung der Probe aus dem Magnetfeld werden hintereinander drei level crossings durchlaufen. Die Besetzung der Protonenniveaus im Hochfeld sei mit $P(1\pm p)$ beschrieben, die Besetzung der Quadrupolniveaus in der Reihenfolge fallender Energie mit $Q(1+a)$, $Q(1+b)$ und $Q(1+c)$. Setzt man die Größen a, b und c wegen der im Vergleich zum Protonensystem sehr geringen Aufspaltung der Quadrupolniveaus zum Zeitpunkt vor dem ersten level crossing Null, so ergibt sich durch sukzessive Anwendung von A5 bis A8 für die einzelnen level crossings bei Ankunft der Probe im Nullfeld:

$$a'/p = -(3/4)W^3 - W \tag{A9}$$

$$b'/p = (3/4)W^3 - (1/2)W^2 \tag{A10}$$

$$c'/p = (1/2)W^2 + W \tag{A11}$$

$$p'/p = (3/4)W^3 - (1/4)W^2 + (1/2)W \tag{A12}$$

Die gestrichenen Größen charakterisieren die Besetzungen nach den drei level crossings, z.B. ist das obere

Niveau im Protonensystem mit $P(1-p')$ besetzt.

Bei der Anregung eines NQR-Übergangs im Nullfeld werden jeweils zwei Besetzungszahlen nivelliert. Für die anschließenden (zweifach gestrichenen) Besetzungszahlen ergibt sich:

$$a'' = c'' = (- (3/8)W^3 + (1/4)W^2)p \qquad \text{für } \nu = \nu_+ \quad (A13)$$

$$a'' = b'' = (- (1/4)W^2 - (1/2)W)p \qquad \text{für } \nu = \nu_o \quad (A14)$$

$$c'' = b'' = ((3/8)W^3 + (1/2)W)p \qquad \text{für } \nu = \nu_- \quad (A15)$$

Als Polarisation Π_ν des Quadrupolsystems nach Einstrahlung einer Frequenz ν sei die Summe der absoluten Abweichungen der Niveaubesetzungen von ihrem Mittelwert Q bezeichnet. Für $W \to 1$ erhält man aus A9 bis A11 und A13 bis A15

$$\Pi_{\nu \neq \nu_+,\nu_-,\nu_o} : \Pi_{\nu=\nu_+} : \Pi_{\nu=\nu_o} : \Pi_{\nu=\nu_-} = 28 : 3 : 18 : 21 \qquad (A16)$$

Nach Einstrahlung der ν_+-Frequenz ist die Polarisation des Quadrupolsystems also gegenüber dem Resonanz-freien Fall sehr gering, nach Einstrahlung der ν_o-Frequenz sechsfach so hoch wie nach ν_+-Resonanz, nach ν_--Resonanz noch etwas höher, wobei sich die Polarisation mehr und mehr dem Wert nähert, der sich ohne Resonanz ergibt.

Bei Rückkehr ins Hochfeld werden die drei level crossings in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen. Durch sukzessive Anwendung von A5 bis A8 ergibt sich für die resultierende Restmagnetisierung $P(1 \pm p''')$ im Protonensystem nach Ankunft der Probe im Hochfeld:

$$p''' = U + V((9/8)W^4 - (3/4)W^3 + 2W^2 + W + 2) \qquad (A17)$$
$$\text{für } \nu \neq \nu_+, \nu_o, \nu_-$$

$$p''' = U + V((27/32)W^4 - (9/8)W^3 + (3/8)W^2) \quad \text{für } \nu = \nu_+ \tag{A18}$$

$$p''' = U + V((3/8)W^2 + (3/2)W + 3/2) \quad \text{für } \nu = \nu_o \tag{A19}$$

$$p''' = U + V((27/32)W^4 + (9/4)W^2 + 3/2) \quad \text{für } \nu = \nu_- \tag{A20}$$

U und V sind Funktionen von W. Die aus der Differenz zwischen $p'''(\nu \neq \nu_+, \nu_o, \nu_-)$ und den $p'''(\nu = \nu_+, \nu_o$ oder $\nu_-)$ berechneten Intensitätsverhältnisse I_ν der einzelnen Linien ergeben sich für $W \to 1$ zu

$$I_{\nu=\nu_+} : I_{\nu=\nu_o} : I_{\nu=\nu_-} = 169 : 64 : 25 \tag{A21}$$

Durch die zweite level crossing Folge bei der Rückkehr der Probe ins Hochfeld werden demnach die Intensitätsverhältnisse der Linien gegenüber den aufgrund der Polarisation des Quadrupolsystems nach dem Aufenthalt im Nullfeld (a'', b'', c'') zu erwartenden Intensitätsverhältnissen qualitativ nicht verändert.

ANHANG B

Ausgewählte Spektren

+(Fußnote S.115)

Spektrum B1 und B2

Spektrum B1 zeigt die ν_+-Linie im Acetamid bei Zimmertemperatur und einer Schrittweite von 10 kHz (ν_+=2131 kHz, Lit.22). Die Schulter auf der rechten (=niederfrequenten) Seite der Linie ist der eigentliche Kernquadrupolübergang, der Hauptanteil der Linie mit dem Intensitätsmaximum ist auf den solid state Effekt zurückzuführen (gleichzeitiger Übergang eines Quadrupolkerns und eines im lokalen, magnetischen Dipolfeld befindlichen Protons). Bei Anlegen eines Magnetfeldes von 11 Gauß unter sonst gleichen Bedingungen (Spektrum B2) werden beide Übergänge getrennt, da der reine Kernquadrupolübergang nahezu feldunabhängig ist, während der solid state Übergang wegen seines Anteiles an magnetischer Orientierungsenergie des Protons bei höherer Feldstärke zu höherer Frequenz verschoben wird.

Spektren B3, B4 und B5

Der solid state Übergang kann neben Anlegen eines Magnetfeldes auch durch Reduktion der Bestrahlungsstärke vom reinen Kernquadrupolübergang unterschieden werden. Die Spektren B3 bis B5 zeigen die ν_+-Linie des Acetamids bei jeweils verminderter Bestrahlungsstärke. Das Frequenzinkrement in den Spektren B3 und B4 beträgt 10 kHz, in B5 2 kHz. Entsprechend der verminderten Amplitude des Anregungsfeldes wird die Wahrscheinlichkeit einer gleichzeitigen Anregung zweier Teilchen immer geringer, so daß die Intensität des solid state Übergangs drastisch abnimmt, während die des reinen Kernquadrupolübergangs nur geringfügig schwächer wird.

B1
B2
Acetamid (^{14}N)
B3
B4
B5

Spektrum B6
^{2}H-Spektrum (ν_+ und ν_--Linie) von 30% D_2O in H_2O bei 77° K (ν_+=167 kHz, ν_-=154 kHz, Lit.22). Frequenzinkrement 2 kHz.

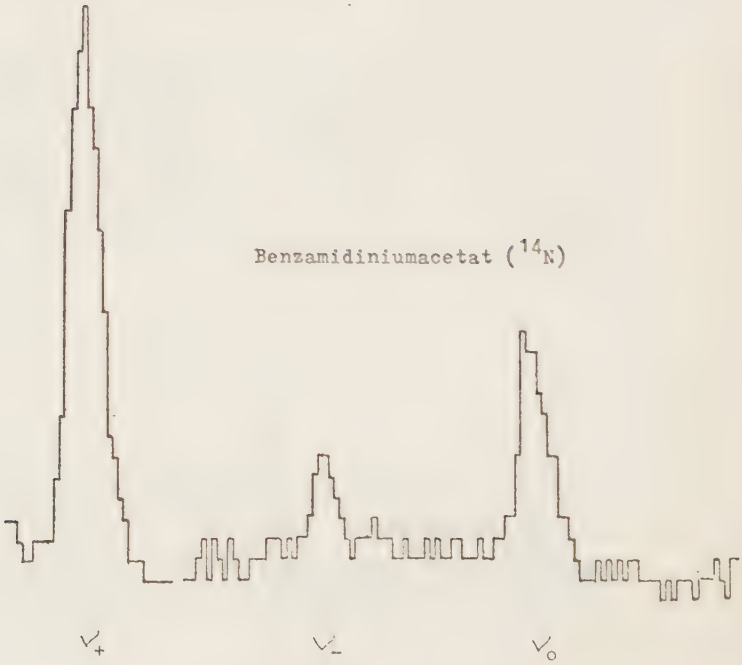
Spektrum B7
Übersichtsspektrum (Frequenzinkrement 10 kHz) von Benzamidiniumacetat bei 77° K (ν_+=2036 kHz, ν_-=1210 kHz, ν_o =824 kHz) mit den typischen Intensitätsunterschieden (siehe Anhang A)

Spektrum B8 und B9
Spektrum B9 zeigt die ν_o und ν_- Doppellinien im Acetamidiniumacetat bei 77° K (Frequenzinkrement 10 kHz). Man sieht im wesentlichen die solid state Übergänge. Die beiden Linien des intensiveren ν_o-Übergangs auf der rechten Seite des Spektrums liegen zu eng beieinander und sind deshalb nicht aufgetrennt. Die niederfrequente Seite der ν_o-Linie des Spektrums B8 ist in Spektrum B9, diesmal jedoch in einem Magnetfeld von 11 Gauß und mit einem Frequenzinkrement von 2 kHz zu sehen. Auf dem Anstieg des breiten solid state Übergangs sitzen zwei reine Kernquadrupollinien.

+ Da das Frequenzspektrum der Quadrupolkerne nicht kontinuierlich sondern in Inkrementen durchfahren wird, bedingt die Verwendung eines gewöhnlichen Y/t-Schreibers eine Histogramm-artige Struktur der Spektren.

30% D_2O in H_2O
(^2H)

B6



B7

Acetamidiniumacetat

LITERATURVERZEICHNIS

1. H.Sillescu, Kernmagnetische Resonanz, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1966
2. C.P.Slichter, Principles of Magnetic Resonance, Harper & Row, New York 1963
3. T.P.Das, E.L.Hahn, Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, Solid State Physics Supplement 1 Academic Press, New York 1958
4. E.A.C.Lucken, Nuclear Quadrupole Coupling Constants, Academic Press, London-New York 1969
5. E.G.Sauer, P.J.Bray, J.Chem.Phys.56, 820 (1972)
6. E.G.Sauer, P.J.Bray, R.A.Marino, T.Oja, J.Chem. Phys.57, 3807 (1972)
7. E.G.Sauer, P.J.Bray, J.Chem.Phys.58, 21 (1973)
8. E.G.Sauer, T.Oja, J.Chem.Phys.58, 2710 (1973)
9. H.G.Dehmelt, H.Krüger, Naturwissenschaften 37, 111 (1950)
10. G.Petersen, P.J.Bray, J.Chem.Phys.64, 552 (1976)
11. A.Colligiani, R.Ambrosetti, J.Magn.Reson.32, 93 (1978)
12. I.P.Biryukov, M.G.Voronkov, I.A.Safin, Tables of Nuclear Quadrupole Resonance Frequencies, Israel Programm for Scientific Translations, Jerusalem 1969
13. J.L.Ragle, G.L.Minott, Advances in Nuclear Quadrupole Resonance Vol 3, Heyden, London 1978
14. M.Emshwiller, E.L.Hahn, D.Kaplan, Phys.Rev.118, 414 (1960)
15. J.L.Ragle, M.Mokarram, D.Presz, G.Minott, J.Magn. Reson.20, 195 (1975)
16. P.S.Ireland, T.L.Brown, J.Magn.Reson.20, 300 (1975)

17. J.Barocas, J.L.Ragle, H.D.Stidham, J.Chem.Phys. 58, 4034 (1973)
18. N.Weiden, A.Weiss, J.Magn.Reson.20, 334 (1975)
19. A.G.Redfield, Phys.Rev.130, 589 (1963)
20. R.E.Slusher, Thesis University of California 1966, University Microfilms, Inc., Ann Arbor
21. R.E.Slusher, E.L.Hahn, Phys.Rev.166, 332 (1968)
22. D.T.Edmonds, Phys.Rep.29, 233 (1977)
23. J.Seliger, R.Osredkar, M.Mali, R.Blinc, J.Chem. Phys.65, 2887 (1976)
24. M.Shporer, A.M.Achlama, J.Chem.Phys.65, 3657 (1976)
25. C.P.Cheng, T.L.Brown, J.Chem.Phys.67, 1797 (1977)
26. D.T.Edmonds, J.P.G.Mailer, J.Magn.Reson.26, 93 (1977)
27. D.T.Edmonds, S.D.Goren, A.A.L.White, J.Magn.Reson. 27, 35 (1977)
28. C.P.Cheng, T.L.Brown, J.Magn.Reson.28, 391 (1977)
29. Y.N.Hsieh, G.V.Rubenacker, C.P.Cheng, T.L.Brown, J.Am.Chem.Soc.99, 1384 (1977)
30. C.P.Cheng, B.Plankey, J.V.Rund, T.L.Brown, J.Am. Chem.Soc.99, 8413 (1977)
31. D.T.Edmonds, J.P.G.Mailer, J.Magn.Reson.29, 213 (1978)
32. D.T.Edmonds, A.A.L.White, J.Magn.Reson.31, 149 (1978)
33. R.Kado, Y.Takarada, J.Magn.Reson.32, 89 (1978)
34. Y.Hsieh, J.C.Koo, E.L.Hahn, Chem.Phys.Letters 13, 563 (1972)
35. A.Lösche, Kerninduktion, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957
36. H.Meinke, F.W.Gundlach, Taschenbuch der Hochfrequenztechnik, 3.Auflage, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1968
37. T.Huen, Rev.Sci.Instrum.41, 1368 (1970)

38. J.D.Mathews, D.J.Connolly, J.Phys.E: Sci.Instrum. 5, 782 (1972)
39. T.Oja, J.Chem.Phys.59, 2668 (1973)
40. Organic Syntheses, Vol.I, 5, Wiley, New York 1956
41. H.M.Barnes, D.Kundiger, S.M.McElvain, J.Am.Chem. Soc.62, 1281 (1940)
42. A.Hantzsch, Ber.d.dtsch.chem.Ges.63, 1782 (1930)
43. Organic Syntheses, Vol.V, 582, Wiley, New York 1973
44. E.C.Taylor, W.A.Ehrhart, J.Am.Chem.Soc.82, 3138 (1960)
45. P.Oxley, W.F.Short, J.Chem.Soc. 449 (1949)
46. A.Pinner, Ber.d.dtsch.chem.Ges.16, 362 (1883)
47. T.C.Farrar, E.D.Becker, Pulse and Fourier Transform NMR, Academic Press, New York-London 1971
48. L.Sachs, Angewandte Statistik, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1974
49. M.Stohrer, F.Noack, J.Chem.Phys.67, 3729 (1977)
50. A.Carrington, A.D.McLachlan, Introduction to Magnetic Resonance, Harper & Row, New York-London 1969
51. J.E.Anderson, W.P.Slichter, J.Phys.Chem.69, 3099 (1965)
52. J.R.Cannon, A.H.White, A.C.Willis, J.Chem.Soc. Perkin 2, 271 (1976)
53. International Tables for X-Ray Crystallography, Vol.I, The Kynoch Press, Birmingham 1952
54. D.H.Smith, R.M.Cotts, J.Chem.Phys.41, 2403 (1964)
55. J.E.Huheey, J.Phys.Chem.69, 3284 (1965)
56. J.E.Huheey, J.Phys.Chem.70, 2086 (1966)
57. T.Ottersen, Acta Chem.Scand.Ser.A 29, 939 (1975)
58. C.C.F.Blake, R.W.H.Small, Acta cryst. B 28, 2201 (1972)
59. M.Minematsu, J.Phys.Soc.Japan 14, 1030 (1959)

60. M.M.Elcombe, J.C.Taylor, Acta cryst. A 24, 410 (1968)

61. A.Lötz, J.Voitländer, J.Phys.E: Sci.Instrum.11, 1179 (1978)

LEBENSLAUF

20.1.1948	Geburt in Menden/Westfalen
November 1966	Abitur am Walram-Gymnasium (Menden)
1966 - 69	Studium der Chemie an der Universität Frankfurt am Main
April 1969	Vordiplomprüfung
1969 - 71	Studium der Chemie an der Universität München
Dezember 1971	Diplomprüfung
1972 - 73	Diplomarbeit bei Prof.Dr.J.Voitländer
1973 - 74	Zivildienst am Klinisch-Chemischen Institut des Klinikums Großhadern
ab April 1975	Dissertationsarbeit bei Prof.Dr.J.Voitländer